

**Untersuchung der Wechselwirkung
einfacher Kohlenwasserstoffe, n-Butan,
Äthylen und Wasserstoff, an Platin- und
Wolfram-Einkristalloberflächen mit einem
Feldionen-Flugzeitspektrometer**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Herbert Thimm
aus Niederschöna**

1973

Untersuchung der Wechselwirkung
einfacher Konzepte in der Mathematik
Athen und München, 1911
Wilhelm Engelmann Verlag

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Untersuchung der Wechselwirkung
einfacher Kohlenwasserstoffe, n-Butan,
Äthylen und Wasserstoff, an Platin- und
Wolfram-Einkristalloberflächen mit einem
Feldionen-Flugzeitspektrometer**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Herbert Thimm
aus Niederschöna

1. Bericht: Prof. Dr. J. Block

2. Bericht: Prof. Dr. K.P. Lindenberg



Eingereicht am: 20.9.1973

Mündliche Prüfung am: 22.10.1973

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Problemstellung	1
1. Bisherige Untersuchungen	3
2. n-Butan und Äthylen	5
II. Theorie der Feldionisation	7
1. Feldionisation eines freien Atoms oder Moleküls	7
2. Feldionisation eines Atoms oder Moleküls in der Nähe des Festkörpers ohne Bindung	9
3. Felddesorption	11
4. Ionenstrom und Gasversorgung	12
III. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	14
1. Feldelektronen- und Feldionenquelle	14
2. Ionennachweissystem, Steuersystem	17
3. Auflösungsvermögen und Massenzuordnung	23
4. Ultrahochvakuumsystem	25
5. Erläuterung der Versuchsdurchführung	31
5.1. Emitterpräparation	31
5.2. Gaseinlass und Druckmessung	34
5.3. Messdurchführung, Datenreduktion	35
IV. Meßergebnisse und Diskussion	38
1. Ionenstrom und Reaktionszeit	38
1.1. Das System n-Butan/W bei 80° K	40
1.2. Das System n-Butan/W und n-Butan/Pt bei 300°K	44
1.3. Das System n-Butan/Pt-C-Whisker bei 300°K	48
1.4. Das System n-Butan/Pt bei $T < 300^{\circ}\text{K}$	50
2. Adsorptionszustände von n-Butan und n-Butan/H ₂	53
2.1. Karbonisierung, Radikalbildung, C-C-Bindungs- spaltung	53
2.2. Dehydrierung, Vergleich von FI zu FID Spektren	59
2.3. Feldinduzierte Reaktionen	62
2.4. Polymerisation	65
2.5. n-Butan/H ₂ , Hysterese-Erscheinung	67

3. Äthylenhydrierung an Platin	71
4. Restgasadsorption an Platin	75
v. Zusammenfassung	80
VI. Literaturangaben	85

I. Einleitung und Problemstellung

Viele chemische Reaktionen laufen nur unter dem Einfluss eines Katalysators mit merklicher Geschwindigkeit ab. Da der Katalysator selbst nicht am Gesamtumsatz beteiligt ist, stellt sich die Frage nach dem Mechanismus, mit dem er an der Reaktion beteiligt ist. Im Prinzip kann die Antwort nur dahingehend gegeben werden, daß der Katalysator in einer speziellen Phase der Reaktion mit den Reaktionspartnern in Wechselwirkung tritt, was im allgemeinen eine chemische Bindung sein wird. Die Reaktion kann über Zwischenzustände ablaufen.

In der heterogenen Katalyse ist dieser Zwischenzustand die Chemisorption einer Molekel am Katalysator. Speziell für einen Kohlenwasserstoff und eine Metalloberfläche kann dieser Zwischenzustand durch Abspaltung eines oder mehrerer Wasserstoffe oder durch Aufspalten der C-C-Bindung erzeugt werden. Zur Klärung der Frage nach den Einzelschritten der Reaktion ist es notwendig, die Zwischenreaktionsprodukte zu analysieren. Da bei Drücken von 10^{-3} Torr die Bildung eines Monolayers im Millisekundenbereich erfolgt, müssen Messverfahren angewandt werden, die eine Analyse der Reaktionsprodukte in diesem Zeitbereich gestatten. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die betrachteten Reaktionen flächenspezifisch sein können, was in vorangegangenen Jahren insbesondere auch durch LEED-Untersuchungen festgestellt wurde. Wenn darüber Informationen gewonnen werden sollen, dann ist es notwendig, Einkristalle zu verwenden und

1. die Oberfläche zu identifizieren und den Zustand der Oberfläche zu kennen
2. eine massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte selektiv auf kleine Bereiche ($100 \text{ \AA}^2$) zu beschränken.

Eine Methode, die diese Eigenschaften besitzt, ist die Feldimpulsdesorption (FID) der Molekeln von der Katalysatoroberfläche. Diese Methode gestattet es als "Sprungmethode" gleichzeitig, eine Information über die Kinetik der Oberflächenreaktion zu gewinnen, wie sie bisher bestenfalls von der "Flash-Desorptions-Technik" erreicht wurde. Als Parameter steht hier der Abstand zwischen zwei Desorptionsimpulsen zur Verfügung.

Bei einer als "Spitze" präparierten Oberfläche kann durch Feldemission von Elektronen (FEM) und Feldionisation (FIM) Kenntnis über den Zustand der Oberfläche erlangt werden mit einer Detailauflösung von wenigen Ångström. Durch Massanalyse (Flugzeitspektrometer) der desorbierten Ionen von einem kleinen Ausschnitt der Oberfläche (wenige Å²) erhält man eine sehr empfindliche Sonde für die Reaktionen, die auf geringste lokale Veränderungen der Oberflächenstruktur anspricht; somit kann der spezifische Einfluß der Kristallstruktur des Festkörpers auf die Reaktion untersucht werden.

Wenig bekannt ist bis jetzt der Einfluß eines so hohen elektrischen Feldes von ca. 1 V/Å auf ein Adsorptionssystem. Dieses Feld beeinflusst das System aus zwei Gründen:

1. die Moleküle werden stark polarisiert und ändern ihr reaktives Verhalten in bisher undurchsichtiger Weise
2. bei katalytischen Oberflächenreaktionen ist die Stoßausbeute (= Zahl der katalytisch umgewandelten Moleküle im Verhältnis zur Zahl der zwischen Oberfläche und Molekülen stattfindenden Stöße) zumeist gering und liegt in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-10} . Die Ionisierungswahrscheinlichkeit einer Molekel im hohen elektrischen Felde ist dagegen von der Größenordnung eins, so daß bei kontinuierlicher Feldionisation die Moleküle zumeist ionisiert werden, bevor eine katalytische Reaktion stattfinden kann.

Die Feldsprungmethode vermeidet diesen Nachteil, wobei allerdings die Frage des Einflusses des Feldpulses auf die Reaktion noch weiterhin offenbleibt.

1. Bisherige Untersuchungen

Eine massenspektrometrische Analyse von Feldionen wurde erstmals von Inghram und Gomer ¹ durchgeführt. Sie fanden, daß die mit Wasserstoff abbildenden Moleküle im Feldionenmikroskop (FIM) aus H_2^+ - und H^+ -Ionen bestehen.

Umfangreiches experimentelles Material über die Feldionisation (FI) lieferte sowohl die Feldionenmikroskopie als auch die Feldionenmassenspektrometrie (FIMSP). Eine Zusammenfassung der neueren Entwicklung auf dem Gebiete der Feldionenmassenspektroskopie gibt ein Artikel von J. Block ² und H.D. Beckey ³. Die Theorie des quantenmechanischen Tunneleffekts ⁴⁻⁷ gibt für die meisten Feldionisationserscheinungen eine prinzipiell befriedigende Erklärung, unklar dagegen ist weiterhin der tatsächliche Vorgang der Feldionisation ⁸⁻¹².

Der Akt der Feldionisation ist das Tunneln eines Elektrons eines Moleküls in den Festkörper. Der resultierende Ionenstrom im elektrostatischen Feld wird je nach Versuchsbedingungen bestimmt durch die Prozesse:

(1) Diffusion zum Festkörper, (2) Ionisation in der Gasphase, (3) Adsorption, (4) Felddesorption des Adsorbats.

Erste Versuche, das elektrostatische Feld für die Feldionisation durch ein zeitlich veränderliches zu ersetzen, wurden bereits von Inghram und Gomer ¹ durchgeführt. Nach ihren Angaben konnten sie durch Variation der Frequenz der Abtastpulse zeigen, daß bei der Ionisation von Methanol CH_3OH^+ vorwiegend in der Gasphase erzeugt wird, während CH_3O auf dem Festkörper adsorbiert ist und dort ionisiert

wird. Versuche, die in die gleiche Richtung zielen, wurden von Block ^{13,14}, Röllgen und Beckey ^{15,16} durchgeführt. Die von Inghram und Gomer, Block, Röllgen und Beckey verwandten Massenspektrometer mit magnetischem Sektorfeld erschweren die Analyse von Feldionen erheblich:

Die verschiedenen Massen können nicht gleichzeitig beobachtet werden; die elektrometrisch gemessene Signalintensität unterliegt starken Schwankungen; die Zeitinformation, die der Abtastpuls liefert, geht verloren. Die elektrometrische Messung des Ionenstromes erfordert zudem aus Intensitätsgründen die Abbildung eines größeren Teils des Festkörpers im Massenspektrometer. Bei Festkörpereinkristallen (Spitzen) sind deshalb zusätzliche Fokussiereinrichtungen am Massenspektrometer notwendig ^{1,13,17}, oder die Oberfläche des Festkörpers wird selbst stark vergrößert (Whisker) ¹⁶. Eine Information, auf oder über welcher kristallographischen Oberfläche des Festkörpers die Ionen entstanden sind, ist dann nicht mehr gegeben. Das bedeutet aber, daß der Einfluß der kristallographischen Fläche auf den Ionisationsmechanismus nicht mehr untersucht werden kann.

Zur Umgehung dieser Schwierigkeit wurde von uns ein Feldionenmikroskop mit einem Flugzeitmassenspektrometer mit Einzelteilchennachweis kombiniert. Diese Anordnung läuft simultan zur Entwicklung, wie sie von E.W. Müller ^{18,19,20} und S.S. Brenner ²¹ mit einer "Atom-Probe Hole" Technik eingeschlagen wurde und bietet verschiedene Vorteile. Durch Messung der Flugzeit der Ionen können in Verbindung mit dem Tastimpuls Aussagen über den zeitlichen Vorgang der Feldionisation gemacht werden. Alle Massen können simultan nachgewiesen werden, da das Massenspektrometer für alle Massen gleichzeitig offen ist. Der Einzelteilchennachweis gestattet es, die vom Massenspektrometer gesehene Fläche des Festkörpers zu minimalisieren. Das Massenspektro-

meter sieht von der Festkörperoberfläche einen Ausschnitt von nur wenigen Å². Dadurch ist es möglich, Chemisorptionsvorgänge auf spezifischen Festkörperoberflächen zu studieren. Die Bestimmung dieser Oberflächen erfolgt durch Aufnahme eines Ionenbildes im Feldionenmikroskop oder des entsprechenden Elektronenemissionsbildes. Eine digitale Datenspeicherung erlaubt es, den Ionisationsprozeß beliebig oft zu wiederholen, ohne daß Manipulationen während der Messung vorgenommen werden.

2. N-Butan und Äthylen

Feldionenmassenspektren zeigen im Gegensatz zu entsprechenden Elektronenstoßmassenspektren auf Grund der viel geringeren Fragmente eine viel größere Einfachheit, so daß eine Interpretation der Feldionenmassenspektren wesentlich einfacher ist; eine zusammenhängende Darstellung findet sich bei Beckey³. Die Feldionisation der n-Paraffine wurde ebenfalls besonders durch Beckey^{22,23} untersucht. Die Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von dem Oberflächenzustand des Emitters und den atomaren Eigenschaften der Substanzen ist dabei noch ungeklärt. Ungeklärt ist weiterhin die Größe des notwendigen Desorptionsfeldes zur Entfernung einer chemisorbierten Molekel als Ion von der Oberfläche. Diese Desorptionsfeldstärke kann je nach Art der Wechselwirkung der Molekel mit der Oberfläche sehr verschieden von der notwendigen Ionisierungsfeldstärke der gleichen Molekel im freien Raum sein. Eindeutige Aussagen lassen sich aus den bisherigen Experimenten nicht ziehen.

Aus FEM-Untersuchungen²⁴ ist bekannt, daß die n-Alkane und Äthylen charakteristische flächenspezifische Wechselwirkungen mit Wolfram zeigen, und daß die Oberfläche zum Teil bei Äthan- und Propan-Adsorption bei 80° K irreversibel kontaminiert wird. Es lassen gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen der Adsorption

der n-Alkane von Methan bis n-Hexan auf Dehydrierung und Polymerisation²⁵ schließen. Anderson²⁶ findet an Platinfilmen für n-Hexan bei Temperaturen $T > 600^{\circ} \text{K}$ eine karbozyklische Reaktion mit C_6 -Produkten und nur einen geringen Anteil von C-C-Bindungsspaltungen. Die n-Butan-Adsorption an Platinfilmen bei 600°K ergibt nach Anderson²⁷ neben einer C-C-Bindungsspaltung auch einen hohen Anteil an isomeren Produkten. Er weist durch "tracer"-Messung mit n-Butan-1- C^{13} nach, daß die Umlagerung intramolekular ist. Anderson postuliert einen 1-3-diadsorbierten Zwischenzustand. (111) orientierte Pt-Filme²⁷ zeigen, daß hier eine erhöhte Isomerisierung erfolgt im Vergleich zu unorientierten oder (100) orientierten Filmen, woraus auf einen triadsorbierten symmetrischen Zustand geschlossen wird. Von Matsamoto²⁸ wird als Zwischenzustand ein Karboniumion vorgeschlagen, dessen Bildung durch die hohe Austrittsarbeit am Platin und durch die große Wasserstoffaffinität von Platin begünstigt sein sollte. Die Dehydrierung von n-Butan wurde eingehend von Happel und Mitarbeitern^{29,30} bei Temperaturen zwischen 720°K - 840°K an Chrom-Aluminium-Oxid-Katalysatoren untersucht. Sie finden, daß n-Butan über das Buten bis zum Butadien dehydriert werden kann. Die Möglichkeit der C-H-Bindungsspaltung wird auch durch Deuterium-Austauschreaktionen bestätigt³¹⁻³², und es wird angenommen, daß dieser über eine "Einpunkt"-adsorbierte Spezies verläuft. Die hier vorliegende Arbeit versucht, reaktionskinetisch Aufschluß über die Dehydrierung und Polymerisierung durch direkten massenspektrometrischen Nachweis von Zwischenreaktionsprodukten zu geben.

Die Wechselwirkung von Äthylen und Wasserstoff an verschiedenen Oberflächen ist bereits mehrfach untersucht worden^{33-37,42,87,107}. Aufgrund der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten postulieren Beeck³⁶ und Jenkins und Rideal³⁷ einen Eley-Rideal-Mechanismus³⁹⁻⁴¹: Äthylenmolekeln aus der Gasphase reagieren mit adsorbierten Wasserstoffatomen bzw. chemisorbiertes Äthylen reagiert mit gasförmigem

Wasserstoff. Das ist aber nicht der einzige Mechanismus, der möglich ist. Die Bildung von Athan kann auch innerhalb einer Adsorptionsschicht durch Wechselwirkung von chemisorbiertem Athylen und chemisorbiertem Wasserstoff erfolgen, analog einem Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus³⁸. Von Laidler und Townsend⁴² wird durch Untersuchungen der Reaktion am Nickel ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus angenommen. Letzterer beschreibt die Wechselwirkung zwischen adsorbierten aber nicht dissoziierten Produkten in der Adsorptionsschicht. Es ist also schwierig, aufgrund von Geschwindigkeitsmessungen der Reaktion eine Aussage über den oder die möglichen Mechanismen zu machen. Es soll hier versucht werden, die Adsorptionsschicht zu analysieren und so zu einer direkten Aussage über den Mechanismus zu gelangen.

II. Theorie der Feldionisation

Mit der Feldionisation wird das Entfernen mindestens eines Elektrons aus einem neutralen Molekül durch ein elektrisches Feld bezeichnet. Die Theorie der Feldionisation wurde wesentlich entwickelt durch Müller^{6,12}, Gomer⁴³, Gomer und Swanson⁴⁴, Brandon^{45,46} und Duke und Alferieff⁴⁷.

1. Feldionisation eines freien Atoms oder Moleküls

Bei der Feldionisation eines freien Atoms oder Moleküls dient die Spitze lediglich zur Erzeugung eines hohen elektrischen Feldes von der Größenordnung 10^8 V/cm, das von der gleichen Größenordnung ist wie das inneratomare Feld. Im Modell (Abb. 1) wird durch das äußere Feld die Potentialbarriere für das Elektron erniedrigt. Die Breite der Barriere bei gegebenem äußerem Feld ist allein durch die Ionisierungsenergie I des Atoms gegeben, und das Elektron hat eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit D , den Potentialwall zu durchdringen. Für eine eindimensionale Potentialbarriere ergibt sich D durch Lösen der Schrödingergleichung zu⁶

$$(1) \quad D = f(E, V) \cdot \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} (2m(V(x) - E))^{1/2} dx\right),$$

wobei m die Elektronenmasse, V die potentielle Energie und E die Gesamtenergie des Elektrons ist. Mit der potentiellen Energie

$$(2) \quad V(x) = eFx - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{x}$$

erhält Gomer ⁴⁸ als Zahlenwertgleichung:

$$(3) \quad D = \exp(0,68 I^{3/2}/F)$$

Die mittlere Lebensdauer eines Neutralteilchens im elektrischen Feld ist

$$(4a) \quad \tau = (vD)^{-1}, \quad v = \text{Frequenz, mit der das Elektron gegen den Potentialwall läuft}$$

Damit ergibt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit zur Zeit t

$$(4b) \quad P(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$$

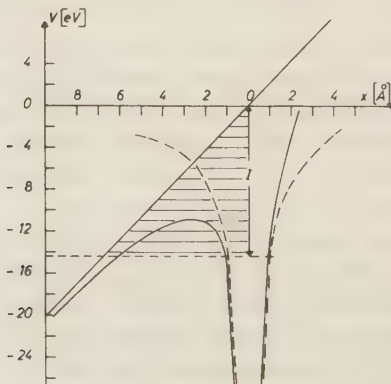


Abb. 1 Potentielle Energie für ein Elektron in einem H-Atom im 1s-Grundzustand als Funktion der Entfernung x vom Kern; I = Ionisierungsenergie

Die mittlere Ionisationswahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit einer Ionisierungsenergie von 10,5 eV zeigt die Kurve (1) in Abb. 3.

2. Feldionisation eines Moleküls oder Atoms in der Nähe des Festkörpers, ohne Bindung mit dem Festkörper.

Die Abb. 2 zeigt als Modell die potentielle Energie eines Elektrons eines Moleküls in der Nähe des Festkörpers. Zum Potential des Elektrons im Atom und dem angelegten Potential $F \cdot x$ kommt das Potential des Festkörpers hinzu. In erster Näherung kann dieses Potential durch ein klassisches Bildpotential ersetzt werden; die potentielle Energie ist:

$$V(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + eFx + \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_e} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_k}$$

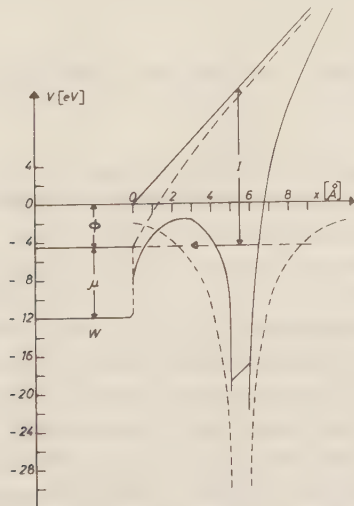


Abb.2 Potentielle Energie eines Elektrons in einem H-Atom ($I = 13,58$ eV) in einer Entfernung von 5,5 Å von einer Festkörperoberfläche mit $\Phi = 4,5$ eV und der Anwesenheit eines äußeren Feldes von 2 V/Å. μ = Fermi-niveau; Φ = Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Festkörper.

wobei x_e der Abstand des Elektrons von der Metalloberfläche, x_k die des Kerns ist und r der Elektronen-Kern-Abstand.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit für eine eindimensionale Potentialbarriere kann nach der WKB-Methode berechnet werden, wobei die Wellenfunktion als ebene Welle angenommen wird. In nullter Näherung beträgt sie ^{43, 45} als Zahlenwertgleichung:

$$(5) \quad D = \exp\left\{-0,68 \cdot 10^6 \frac{I-\Phi}{F} (I-7,6 \cdot 10^{-4} F^{1/2})^{1/2}\right\}$$

Da das Elektron nur in die freien Energie-Zustände oberhalb des Fermi-niveaus tunneln kann, gibt es einen "kritischen Abstand" x_c , unterhalb dessen keine Tunnelung mehr erfolgen kann:

$$(6) \quad x_c = (I - \Phi)/eF$$

Die mittlere Lebensdauer für Wasserstoffatome zeigt die Kurve (2) in Abb. 3.

Das "eindimensionale Modell" der Feldionisation liefert für die Energieverteilung von Feldionen doppelt so große Werte wie theoretisch zu erwarten wären. Jason ^{108,109} hat den Ursprungsort der Ionen und die Breite der Ionisierungszone aus Energieverteilungsmessungen mit einem Immersionslinsen-Energieanalysator und einem Massenspektrometer ermittelt und fand, daß bei optimaler Abbildungsspannung (BIV) im FIM die Halbwertsbreite der Ionisierungszone für die Gase Ne, CO, H₂ und verschiedene Spitzenemitter $\Delta \sim 0.2 \text{ \AA}$ und die Energiehalbwertbreite 0.5 - 0.7 eV beträgt. Zu gleichen Ergebnissen kommt eine neuere Untersuchung von Müller ⁴⁹. Eine theoretische Bestätigung fanden diese Werte durch Boudreaux und Cutler ⁵⁰ unter Anwendung der Diracschen Störungsrechnung.

Neuere Untersuchungen von Müller ⁵¹ lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß im FIM die Ionisation von He-Atomen

nicht direkt an der Metalloberfläche im Abstand x_c bei der "Besten Abbildungsspannung" (BIV), sondern an feldadsorbierten He-Atomen stattfindet.

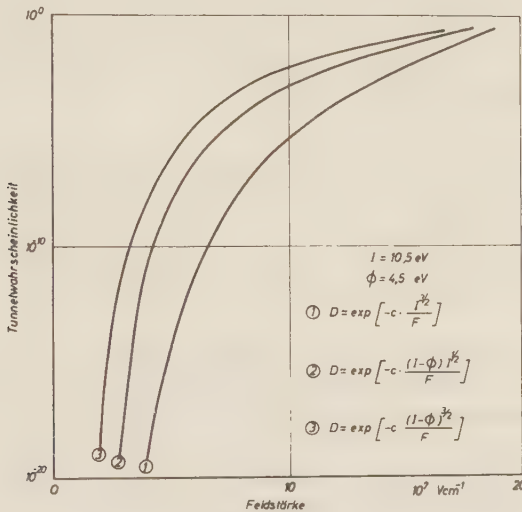


Abb.3 Tunnelwahrscheinlichkeit für ein Wasserstoffatom als Funktion der Feldstärke (nach der WKB Methode)

3. Felddesorption

Mit Felddesorption⁹ wird die Feldionisation eines Moleküls mit chemischer Bindung auf der Festkörperoberfläche bezeichnet. Ein Elektron des Festkörperadsorbats kann in den Festkörper tunneln, wenn durch ein äußeres Feld das Bindungsniveau zum Fermi-niveau durch Schwingungsanregung angehoben wird, so daß das adsorbierte Molekül sich für eine endliche Zeit jenseits der kritischen Entfernung x_c aufhalten kann und hier ionisiert wird. Eine qualitative Beschreibung der Felddesorption wurde zuerst über potentielle Energiediagramme des Festkörper-Adsorbatsystems von Gomer⁵² gegeben. Eine zusammenfassende Darstellung gibt ein Artikel von Ehrlich et.al.⁸¹.

4. Ionenstrom und Gasversorgung

Die Berechnung des totalen Ionenstromes setzt neben der Kenntnis der Ionisierungswahrscheinlichkeit die Bestimmung des Nachschubs von Molekülen zur Ionisationszone voraus. Die Anzahl der Moleküle in der Ionisationszone hängt u.a. vom Gasdruck, von Polarisationskräften und vom Akkommodationskoeffizienten ab ⁴³.

Aufgrund des inhomogenen äußeren Feldes vor der Festkörperoberfläche werden Moleküle durch Polarisationskräfte von dieser angezogen, wodurch im Vergleich zum Fall ohne Feld sowohl die Gaskonzentration vor als auch die Auftreffrate von Molekülen auf die Oberfläche größer werden.

Wenn keine Ionisation stattfindet und der Festkörper und das Gas gleiche Temperatur haben, kann ein Gleichgewicht erreicht werden, wenn die Moleküle ihre Polarisationsenergie an den Festkörper abgegeben haben. Dieser Prozess wird durch Akkommodationskoeffizienten bestimmt, d.h. durch den Bruchteil der kinetischen Energieübertragung in einem Stoß. Wenn eine Feldionisation stattfindet, ergibt sich ein weiterer Strom von Molekülen zur Ionisationszone. Der Teil der Moleküle, der bei dem Durchgang durch die Ionisationszone ionisiert wird, ist ⁵⁵:

$$(7) \quad P(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right)$$

wobei t die Zeit zum Durchqueren der Ionisationszone ist. Unter der Annahme, daß die Ionisationszone sehr klein ist, kann τ als konstant angesehen werden, und Gleichung (7) reduziert sich zu Gleichung (4 b). Die Ionisationswahrscheinlichkeit läßt sich also erhöhen durch Verkleinern von τ (Vergrößerung des äußeren Feldes) oder durch Vergrößerung von t (kleinere Geschwindigkeit der Moleküle). Der Ionisationsprozess ist also selektiv bezüglich der Aufenthaltsdauer in der Ionisationszone.

Bei mittleren äußeren Feldern durchqueren die Moleküle die Ionisationszone in Sprüngen mit Rückkehr auf die Oberfläche im Mittel viele Male und werden dadurch teilweise akkommodiert, bevor eine Ionisation stattfindet. Aufgrund einer solchen Sprung-Bewegung leiteten Gomer⁴³ und Müller^{6,7,8} eine mittlere Sprunghöhe h ab. Die Anzahl der Durchgänge durch die Ionisationszone beträgt nach Müller^{6,7,8} bis zu 50 und die mittlere Ionisationszeit etwa 10^{-11} sec.

Gomer⁴³ und Müller^{6,12} geben eine ausführliche Berechnung des Ionenstromes als Funktion der gaskinetischen Parameter und der Feldstärke F :

$$(8) \quad I = \frac{nek_1}{k_1 + k_2}$$

$$n = \frac{2\pi r^2 p}{(2\pi m k T_g)^{1/2}} \left(1 + (\alpha F^2 + 2\mu F)/3kT_g \right)$$

$$k_1 = \{rkT_{sp}/2(1-\phi)(\mu + \alpha F)\}^{1/2} \exp(-2(1-\phi)(\mu + \alpha F)/rkT_{sp})^{-1}$$

$$k_2 = 2(kT_{sp}) / rm^{1/2}(\mu F + \alpha F^2)$$

mit T_g, T_{sp} = Gas- bzw. Spitzentemperatur

α = Polarisierbarkeit

μ = Dipolmoment

r = Spitzenradius

p = Gasdruck

I = Ionisierungspotential

ϕ = Elektronenaustrittsarbeit aus dem Metall

k = Boltzmannkonstante

m = Molekulargewicht

Diese Gleichung reduziert sich bei mittleren bis höheren Feldern (Ionisierungswahrscheinlichkeit $P(x_c) = 1$) zu

$$(9) \quad I = \frac{2\pi r^2 p e}{(2\pi m k T)^{1/2}} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\mu F + \alpha F^2}{kT} \right)$$

III. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: Der Feldelektronen- und Feldionenquelle mit Metallspitze, Ziehelektrode, Schirmelektrode und Leuchtschirm und dem sich daran anschließenden Flugzeitspektrometer mit Flugrohr, Multiplier und dem elektronischen Datenverarbeitungs- und Datenspeicherungssystem. Die Abb. 4 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung in Verbindung mit dem Blockschaltbild. Das Flugrohr und der Multiplier wurden von einem kommerziellen Elektronenstoßmassenspektrometer (Bendix 3012) übernommen.

1. Feldelektronen- und Feldionenquelle

Die Ionenquelle ist ein Feldionen-Feldelektronenmikroskop mit einer Metallspitze als Emitter, der Ziehelektrode, der Schirmelektrode und dem Leuchtschirm. Der UHV-Rezipient aus Edelstahl (Fa. Varian) besitzt ein Sichtfenster (10 cm Durchmesser) zum Betrachten des Leuchtschirms. Die Spitze wird von zwei Klemmschrauben von einem Manipulator (Fa. Varian) gehalten und kann unter Beibehaltung der Lage zur optischen Achse des Flugzeitspektrometers jede beliebige Orientierung gegenüber dem Leuchtschirm einnehmen (unter Vakuumbedingungen von außen einstellbar). Von der Spitze führen zwei bewegliche Zuleitungen (flexible Kupferleitungen) zu zwei Kühlfingern, so daß durch Kühlen und durch Stromwärme jede gewünschte Spitzentemperatur eingestellt werden kann. Die Zuleitungen dienen außerdem als Zuführung der notwendigen Hochspannung zur Spitze. Die Abb.8 zeigt photographisch die Elektrodenanordnung (Spitze um 90^0 gedreht). Die Ziehelektrode ist ein kreisförmiges Edelstahlblech mit einem Loch von 5 mm, das an einer Metall-Vakuum-Durchführung (hochspannungsfest bis ca. 40 kv) befestigt ist. Die Spitze befindet sich im Zentrum der Ziehelektrode. An die Ziehelektrode wird zur Desorption von Ionen von der Spitze ein genügend hohes Gleichspannungs- und/oder Wechselfeld angelegt.

Diese Methode ("Pulsen" der Ziehelektrode) bietet verschiedene Vorteile gegenüber der Zuführung des Hochspannungsimpulses auf die Spitze, wie es von Müller et.al. ¹⁸⁻²⁰ durchgeführt wird. Letztere Methode ("Pulsen" der Spitze) erfordert, daß die Impulsleitung mit der Spitze am Leitungsende reflexionsfrei abgeschlossen wird. Ist das nicht der Fall, so müssen Kalibrierungsmessungen ^{19,83} durchgeführt werden, um zu einer korrekten Massenzuordnung zu gelangen, da das Potential der Spitze wesentlich die Ionenenergie bestimmt. Zeitliche Spannungsschwankungen des Desorptionsimpulses bewirken zusätzlich, daß zwei Teilchen gleicher Masse, die zu verschiedenen Zeiten auf dem Hochspannungsimpuls entstehen, eine unterschiedliche Energie erhalten. Die Auflösung des Massenspektrometers muß sich dann sehr schnell verschlechtern (nicht identifizierbare Massensignale, UFO's), zumal wenn Desorptionsimpulse mit großer Amplitude (mehrere kV) verwendet werden, wie es zur Untersuchung von Reaktionen in geringem Reaktionsfeld notwendig ist.

In der hier angewandten Methode liegt die Spitze auf einem stabilisierten Potential (Fluke 410A). Gemessen wurde auf den Zuführungen zur Spitze ein Impuls von maximal 50 V bei maximaler Desorptionsamplitude von 17 kV. Reflexionen auf der Ziehelektrode haben nur einen geringen Einfluß auf die Ionenenergie (s. Zeitfokussierungseffekt S. 24).

Das Pulsen der Spitze erfordert zudem einen positiven Impuls mit rascher Anstiegszeit. Diese Forderung ist für hohe Impulsamplituden (17 kV) nicht erfüllbar. Durch Verwendung von Impulstransformatoren ist es nur möglich, Impulse mit längeren Anstiegszeiten (einige hundert ns) zu erzeugen. Damit besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, daß Ionen während des Impulsanstieges gebildet werden und damit verschiedene Energien erhalten.

Der Nachteil bei Verwendung von negativen Desorptionsimpulsen auf der Ziehelektrode liegt in dem größeren Weg, dem die Ionen bei zeitlicher Änderung des Desorptionsimpulses ausgesetzt sind. Es wurde deshalb folgende Konstruktion gewählt:

Hinter der Ziehelektrode befindet sich in einem Abstand von 2 mm eine Schirmelektrode. Sie soll dem Durchgriff des

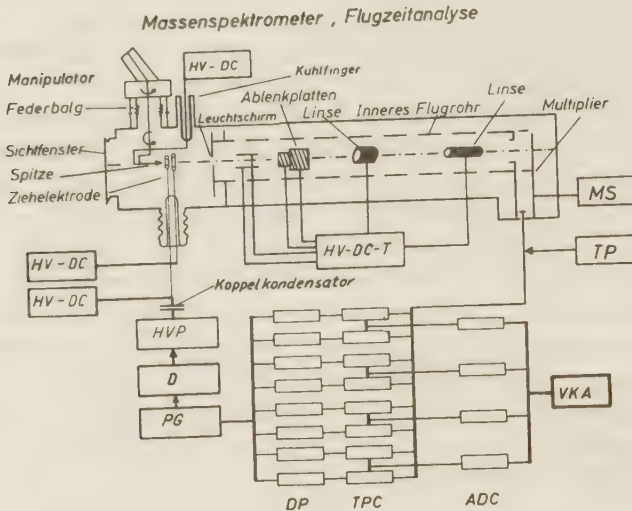


Abb.4 Blockschaltbild mit schematischer Darstellung von Ionenmikroskop und Flugzeitspektrometer

- HV-DC : Hochspannungsquelle (Gleichspannung)
- HV-DC-T : Hochspannungsquelle (Gleichspannung)
mit Potentialteiler
- MS : Multiplier-Spannungen
- D, DP : Variable Impulsverzögerung
- PG : Impulsgenerator
- HVP : Hochspannungsimpulser
- TP : Testpulser
- TPC : Zeit-Amplituden-Konverter
- VKA : Vielkanalanalysator
- ADC : Amplituden-Daten-Konverter

Wechselfeldes in dem Raum zwischen Ziehelektrode und Leuchtschirm verringern. Ein geringerer Durchgriff bedeutet einen geringeren Einfluß des Wechselfeldes auf die Ionenenergie und damit auf die Massenauflösung und Massenzuordnung der

Ionensignale (s. Zeitfokussierungseffekt auf Seite 24).

Gegenüber dem Vakuumsichtfenster und 6,5 cm hinter der Zieh-
elektrodenenebene befindet sich ein Leuchtschirm, der in der
Mitte ein 1 mm großes Loch hat, durch das die Ionen in ein
195,5 cm langes Flugrohr eintreten, das auf einem Potential
von -2.7 kV liegt.

2. Ionennachweissystem, Steuersystem

In dem Flugrohr erfolgt die eigentliche Trennung der Ionen
aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit bei gleicher
kinetischer Energie. Das Flugrohr, das aus zwei Teilen be-
steht: einem äußeren Flugrohr zur Aufrechterhaltung des
Vakuums, und einem inneren Flugrohr, das auf einem Potential
von -2.7 kV liegt und für einen kräftefreien Raum sorgt,
hat im inneren Flugrohr eine Ionenoptik (Abb.4), die es
gestattet, bei geringem Abweichen der Ionenbahn von der
optischen Achse, die Ionen nach Verlassen des Ionenmikro-
skops auf den Multiplier zu fokussieren. Die Ionenoptik
besteht aus zwei Paaren gekreuzter Ablenkplatten unmittelbar
hinter dem Leuchtschirm und einer Linse in der Mitte des
Flugrohres. Durch Variation der Spannungen an den Ablenk-
platten ist es möglich, die Ionen in der Ebene senkrecht zu
der optischen Achse abzulenken. Die Linse ermöglicht durch
Fokussierung eine weitere Korrektur. Allerdings ist bei
ihrer Benutzung eine verschlechterte Auflösung zu erwarten,
da ein Ion auf einer von der optischen Achse abweichenden
Ionenbahn eine längere Flugzeit hat, als Ionen auf der op-
tischen Achse bei gleicher Geschwindigkeit. Die Linse wurde
deshalb nur zum Justieren der Spitze verwandt.

Bevor die Ionen den Multiplier erreichen, müssen sie eine
weitere Linse passieren. Durch Anlegen einer geeigneten
Spannung an der Linse kann die kinetische Energie der Ionen
beeinflusst und damit zwischen Ionen, neutralen Molekülen

und metastabilen Molekülen unterschieden werden ⁵⁴. Derartige Untersuchungen wurden hier nicht durchgeführt.

Das innere Flugrohr endet nach 195,5 cm an der flachen Kathode eines magnetischen Elektronenvervielfachers ⁵⁵. Er hat eine hohe Verstärkung bis 10^8 und eine extrem schnelle Ansprechzeit. Vom Auftreffen eines Ions an der Kathode des Multipliers bis zum Eintreffen der Sekundärelektronen an der Anode dauert es nach Angabe des Herstellerwerks etwa 100 ns. Die Ausgabepulse des Multipliers von einigen mV sind mit einer Halbwertsbreite von ca. 5 bis 10 ns extrem schmal, und für Zeitmessungen gut geeignet.

Die Aufnahme des Flugzeitspektrums der desorbierten Ionen ist in den meisten Fällen aufgrund der Kleinheit der Ionenströme in der Größenordnung von 10^{-18} bis 10^{-20} Ampere nicht mit dem Elektrometer möglich, und es muß ein Einzelteilchen-nachweis durchgeführt werden. Dabei ist das Problem zu lösen, daß von einem Desorptionspuls mehrere Teilchen desorbiert werden können mit unterschiedlicher Masse, die es gilt, gleichzeitig zu registrieren (zu zählen).

Da bis jetzt keine Zähler zur Verfügung stehen, die in Zeiten von einigen Nanosekunden schalten können, (Multi-scaling Betrieb) wurde folgendes Verfahren zur Zeitmessung der Ionen benutzt: Die Ausgangssignale des Multipliers werden durch drei schnelle Verstärker (Keithley 109) auf einige hundert Millivolt verstärkt mit einer Anstiegszeit der Impulse von maximal 10 ns. Diese Signale sind gut für eine Zeitmessung geeignet und werden simultan auf die Stoppeingänge von 8 Zeit-Amplitudenkonvertern (Ortec 437A) TPC gegeben (s. Blockschaltbild Abb. 4). Die Anzahl der TPC wird nur begrenzt durch die Anzahl der Speichermöglichkeiten der Informationsinhalte der TPC. Eine eingebaute Schwelle von 200 mV verhindert, daß Störimpulse (z.B. Rauschen) analysiert werden. Der Start der TPC erfolgt vom Hauptsteuergenerator PG (Hewlett-Packart 403A).

Der Generator PG erzeugt Pulse variabler Amplitude, Länge und

Frequenz und steuert das Massenspektrometer: Zum einen aktiviert er den Hochspannungspulser (HVP) zur Erzeugung des Desorptionsimpulses über eine variable Verzögerung (D), zum anderen startet er über acht variable Verzögerungseinheiten (DP) die acht TPC. Der Desorptionsimpuls wird dann zur ersten Ziehelektrode des Feldionenmikroskops geführt und erzeugt hier die Ionen von der Spitze. Diese Ionen werden dann, wie schon beschrieben, aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse bei gleicher Energie zeitlich getrennt und geben die Stoppimpulse für die TPC. Die Verzögerungszeiten für die Starts der TPC werden mit einem schnellen Zähler (Systron u. Donner 1018) auf 10 ns genau gemessen und setzen den Anfang eines der acht möglichen Zeitfenster. Die Fensterbreite ist über die TPC variabel zwischen 50 ns und 80 μ s. Die Konversionssignale der TPC's, die eine lineare Funktion der Zeit zwischen den Start- und Stoppsignalen sind, werden zunächst in diesen bis zu maximal 50 μ s zwischengespeichert, und werden dann von vier ADC's eines 1024-Vielkanalanalysators VKA (Laben Correlation) in zwei Gruppen zu je vier Konversionssignalen gleichzeitig abgefragt und in acht Untergruppen zu je 128 Kanälen abgespeichert. Die Konversionszeit für alle acht Signale ist etwas kleiner als 100 μ s, so daß in diesem Mode eine maximale Tastfrequenz der Desorptionspulse von 10 kHz möglich ist. Durch Übergang zu 256 Kanälen und vier TPC ist es möglich, auch höhere Tastfrequenzen zuzulassen.

Jeder der 8 TPC kann pro Zyklus, d.h. für einen Desorptionspuls nur ein Signal registrieren, da für die folgenden Zeitsignale der Ionen der TPC gesperrt ist (Totzeit). Durch das Wiederholen des Desorptionszyklus ist es möglich, in dem VKA eine Flugzeitverteilung der desorbierten Ionen zu erhalten. Die acht TPC ermöglichen es, acht Ausschnitte des Flugzeitspektrums simultan zu registrieren. Durch Überlappen von Zeitfenstern ist es möglich, aufgrund der Totzeit eines jeden TPC Aussagen über Koinzidenzen zwischen einzelnen Massensignalen zu gewinnen.

Zur Eichung der TPC, der ADC und des Vielkanalanalysators können am Multipliaerausgang Teststoppimpulse eingegeben werden, die in Form und Amplitude den tatsächlichen Ionsignalen angepaßt sind.

Als Hochspannungsimpulsgeneratoren stehen zur Zeit zwei verschiedene Geräte zur Verfügung, die im Institut entwickelt wurden. Einer arbeitet als Impulsverstärker (Abb. 5a,5c) und hat eine maximale Pulsamplitude von 10 kV bei einer Anstiegszeit und Impulsdauer, die im wesentlichen durch den Triggerimpuls (100V vom PG-Pulser) bestimmt sind. Die Anstiegszeit beträgt hier minimal 50 ns/KV, die Pulsdauer ist variabel zwischen 1 ns und 1 ms. Die Abfallzeit des Hochspannungspulses ist rein exponentiell und hängt unter anderem von der Kapazität der Endröhre, dem Koppelkondensator und dem Anodenwiderstand ab.

Schnellere Anstiegszeiten des Hochspannungsimpulses können

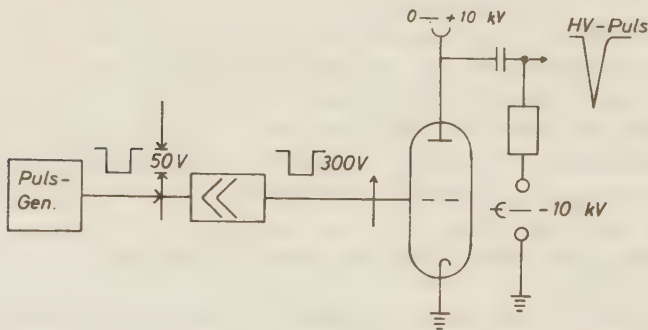


Abb. 5a Verstärker

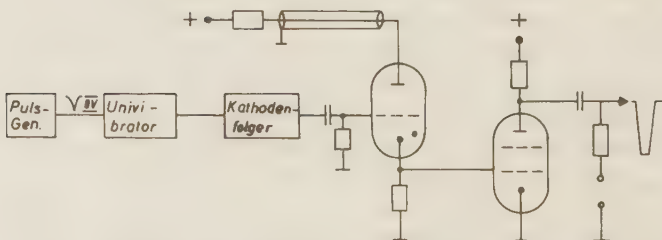


Abb. 5b Thyatron-Impulser Thyatron Endröhre

Schematische Darstellung der erzeugenden Systeme der negativen Hochspannung

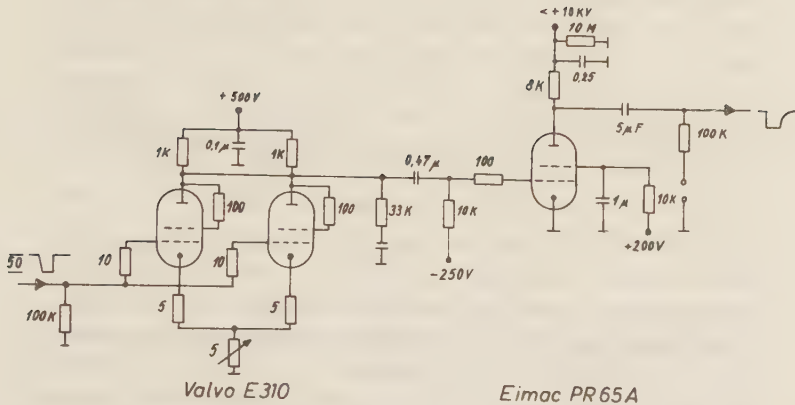


Abb. 5c Verstärker

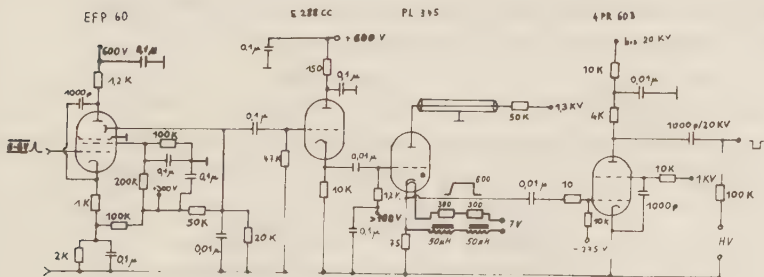
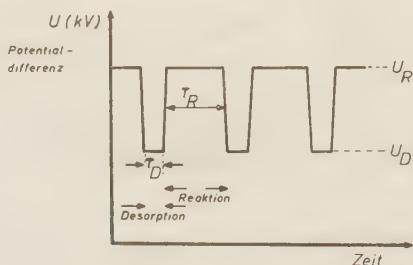


Abb. 5d Thyatron-Impulser

Schaltbilder der erzeugenden Systeme der negativen Hochspannung (der Thyatron-Impulser wird in ⁸² beschrieben)

mit einem zweiten Hochspannungspulser erzeugt werden, der als aktives Element ein von den Triggerpulsen unabhängiges Wasserstoffthyratron besitzt, das die Endröhre steuert. Hier sind Anstiegszeiten von etwa 5 ns/kV möglich; die maximale Tastfrequenz beträgt hier etwa 20 kHz (wird durch das Thyratron begrenzt); die maximale Pulsbreite beträgt 1 μ s (wird durch die Länge des Impulskabels am Thyratron bestimmt); die maximale Hochspannungsamplitude beträgt 18 kv.

Den Hochspannungsimpulsen kann eine Gleichspannung superponiert werden. Als mögliche Parameter für eine Messung stehen unter anderem zur Verfügung (siehe Abb. 6) die Desorptionsspannung U_D , die sich aus der Spitzenspannung, der Gleichspannung und Pulshöhe auf der Ziehelektrode ergibt; die Reaktionsspannung U_R , die angibt, bei welcher Spannung die Reaktion zwischen den Hochspannungspulsen abläuft und Auskunft über den Einfluß des Feldes auf eine Reaktion gibt; die Reaktionszeit T_R , d.h. die Zeit zwischen zwei Desorptionspulsen, deren Variation einen Einblick in die Kinetik der Reaktionen auf der Oberfläche ergibt.



$$\begin{aligned}
 T_R &= \text{Reaktionszeit} \quad 10^{-5} \text{ s} \dots \\
 T_D &= \text{Desorptionszeit} \quad 10^{-8} \text{ s} \dots 10^{-2} \text{ s} \\
 U_D &= \text{Ionisation} \quad 1 \dots 20 \text{ kV}, 10^7 \dots 5 \times 10^8 \text{ V/cm} \\
 U_R &= \text{Reaktion} \quad 0 \dots 15 \text{ kV}, 0 \dots 10^7 \text{ V/cm}
 \end{aligned}$$

Abb. 6

Potentiale U mit Bezug auf das Spitzenpotential

3. Auflösungsvermögen und Massenzuordnung

Die Ionen werden zeitlich nach dem Verhältnis Masse zu Ladung auf ihrer Flugstrecke getrennt, bei gleicher Energie. Eine angenäherte Berechnung der Flugzeit erhalten wir aus der Beziehung

$$(10) \quad E = \frac{m}{2} v^2$$

mit m, der Masse des Ions, und v, seiner Geschwindigkeit. Für eine Wegstrecke von 204,5 cm zwischen Spitze und Multiplier ergibt sich daraus als Zahlenwertgleichung

$$(11) \quad t^{\text{ion}} = 4,655 \left(\frac{m}{E} \right)^{1/2}$$

mit E in keV (Potentialdifferenz Spitze - Leuchtschirm, multipliziert mit der Elementarladung e), m in amu und t in μs .

Die experimentell meßbare Flugzeit erhalten wir aus

$$(12) \quad t^{\text{ion}} = t^D - t^k + t$$

worin t^D die Verzögerungszeit zwischen dem Startsignal des TPC und dem Hochspannungsimpuls in μs , t^k die Laufzeit des Ionensignals im Multiplier in μs und t die Zeit zwischen dem Startimpuls für den TPC und einem eintreffenden Stoppsignal in μs bedeutet. Die Zeit t beträgt bei Linearität von Verstärker, TPC und VKA:

$$(13) \quad t(\mu\text{s}) = s (KN + |KN_0|)$$

Hierin ist s in $\mu\text{s}/KN$ die Steigung der Eichgeraden, KN ist die Kanalnummer des VKA und KN_0 ist der zur Zeit $t = 0$ gehörende Kanal. Die Eichgerade und damit s und KN_0 ergeben sich durch Eingabe von Teststoppimpulsen in den Verstärkereingang bei bekannter Zeitdifferenz zwischen den Start- und Stoppsignalen. Wir erhalten somit für die experimentelle Flugzeit der Ionen:

$$(14) \quad t^{\text{ion}} (\mu\text{s}) = t^D - t^k + s(KN + |KN_0|)$$

Die zu t^{ion} gehörende Masse ergibt sich dann durch Vergleich mit (11)

$$(15) \quad m = \frac{E}{4,655^2} \left[t^D - t^k + s(KN + |KN_0|) \right]^2$$

Als Zeitnullpunkt wurde bei allen Messungen stets der Plateauanfang des Tastimpulses gewählt. Diese Wahl ist zunächst rein willkürlich, da der Zeitpunkt der Bildung eines Ions unbekannt ist. Relativ zu diesem Zeitpunkt lassen sich aber mit dem experimentellen Flugzeitspektrum Aussagen über den Entstehungszeitpunkt eines Ions gewinnen.

Nach Gleichung (11) ist die Flugzeit eines Ions eine Funktion seiner Masse m und kinetischen Energie E , die als konstant über die gesamte Flugstrecke der Ionen von der Spitze bis zum Multiplier angenommen wurde. Aufgrund der Konstruktion des Feldionenmikroskops ist aber E nicht konstant über die gesamte Flugstrecke der Ionen. Bereits bei statischen Potentialverhältnissen im Ionenmikroskop erreichen die Ionen ihre Endgeschwindigkeit erst beim Eintritt in das Flugrohr. Die kinetische Energie der Ionen an diesem Ort wird aber noch durch die Potentialdifferenz vom Leuchtschirm zur Spitze bestimmt.

Das Potential der Ziehelektrode bewirkt also für positive Ionen eine Verkürzung der Aufenthaltsdauer im Raum zwischen Spitze und Schirmelektrode, da die kinetische Energie der Ionen im Vergleich zu dem Fall, wo die Ziehelektrode nicht vorhanden ist, zu jeder Zeit größer ist.

Liegt an der Ziehelektrode ein zeitlich veränderliches Potential, so ergibt sich eine unterschiedliche Laufzeit von Ionen derselben Masse, wenn sie auf der Anstiegs- oder Abfallflanke gebildet wurden. Das gleiche gilt für Ionen, die auf dem Impulsplateau entstanden sind, aber noch nicht

genügend weit von der Schirmelektrode entfernt sind, bevor eine Änderung der Potentialverhältnisse an der Ziehelektrode eintritt. Diese Ionen gleicher Masse treten dann in den kräftefreien Raum des Flugrohrs mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ein, und es ergibt sich ein zeitlicher Fokussierungseffekt.

Die Flugzeit der Ionen bezogen auf einen willkürlichen Zeitnullpunkt ist eine komplizierte Funktion:

$$(16) \quad t = t(m, e, E, E_f(m, t), E_p(m_p, E), t_R)$$

mit m = Ionenmasse, e = Ionenladung, E = Beschleunigungsspannung zwischen Spitze und Leuchtschirm, E_f = kinetischer Energieverlust oder Gewinn bei Eintritt der Ionen in das Flugrohr, hervorgerufen durch den Zeitfokussierungseffekt, E_p = Energieverlust für ein im Gasraum entstandenes Ion und t_R = Zeit zur Bildung eines Ions.

Durch Variation der Pulshöhe bei sonst konstanten Parametern läßt sich der Einfluß des Zeitfokussierungseffekts messen. Empirisch ergibt sich für den schnelleren Thyatron-Impulser folgende Gleichung:

$$(17) \quad m = \left(\frac{4,655}{E} - \frac{f \cdot U}{58} \right)^{-1,2}$$

Der Wert von f beträgt bei einer Ionenenergie von 4.7 kV und einer Impulsbreite von 100 ns: 0.1; und bei einer Ionenenergie von 7.7 kV beträgt $f = 0,02$; U ist die Höhe des Desorptionsimpulses.

4. Ultra-Hochvakuum-System

Für das einwandfreie Arbeiten der Anlage sind zwei Bedingungen an das Vakuumsystem zu stellen:

- 1) Ein hoher Druck im Ionenmikroskop muß im Flugrohr so weit reduziert werden, daß hier Stöße zwischen Ionen und Molekülen verhindert werden.

2. Der Restgasdruck muß so klein sein, daß eine Adsorption dieser Gase auf der Spitzenoberfläche nicht merklich stattfindet und jeder Versuch von einer genau definierten Spitzenoberfläche ausgeht, um quantitative Aussagen zu gewinnen.

Die erste Bedingung verlangt die Aufrechterhaltung eines Vakuums im Flugrohr von kleiner als 10^{-5} Torr während des Versuches, und die zweite verlangt, daß die Restgasdrücke von N_2 , O_2 , H_2O , CO und H_2 so klein wie möglich gehalten werden.

Bedingung 1 wird durch unser Vakuumsystem (Abb. 7) recht gut erfüllt, während die zweite Bedingung praktisch nicht realisierbar ist. Die UHV-Erzeugung im Ionenmikroskop, Flugrohr und dem Multiplier erfolgt durch eine dreistufige 500 l/s Quecksilberdiffusionspumpe 1 (Edwards 6 M 3A). Zur UHV-Erzeugung im Gaseinlaßsystem dient eine zweite 30 l/s Quecksilberdiffusionspumpe 2 (Leybold, Q 31). Beide Pumpen sind gemeinsam an eine zweistufige Drehschieberpumpe (Edwards, ED 150) angeschlossen, die das für das Arbeiten der Quecksilberdiffusionspumpen notwendige Vakuum erzeugt.

Die Vorpumpe wird von den beiden Diffusionspumpen durch die beiden Handventile H1 und H2 getrennt, sowie durch die beiden magnetisch zu bedienenden Ventile E1 und E2, zwischen denen sich eine Zeolithadsorptionsfalle befindet, die weitgehend Uldämpfe der Vorpumpe entfernt. Vor den Handventilen befindet sich ein Vorratsgefäß, das es gestattet, die Vorpumpe auszuschalten und die Diffusionspumpen gegen den Druck im Vorratsgefäß pumpen zu lassen. Der Betrieb der Vorpumpe wird elektronisch über ein Regelgerät (R) von den beiden Wärmeleitfähigkeitsmanometern M1 und M2 gesteuert. Ober der Diffusionspumpe 1 befinden sich zwei Kühlfallen: eine Frigen-Kühlfalle, die an einem Frigen-Kompressor angeschlossen ist, und eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff (LN_2). Die Frigen-Kühlfalle reduziert den Quecksilber-

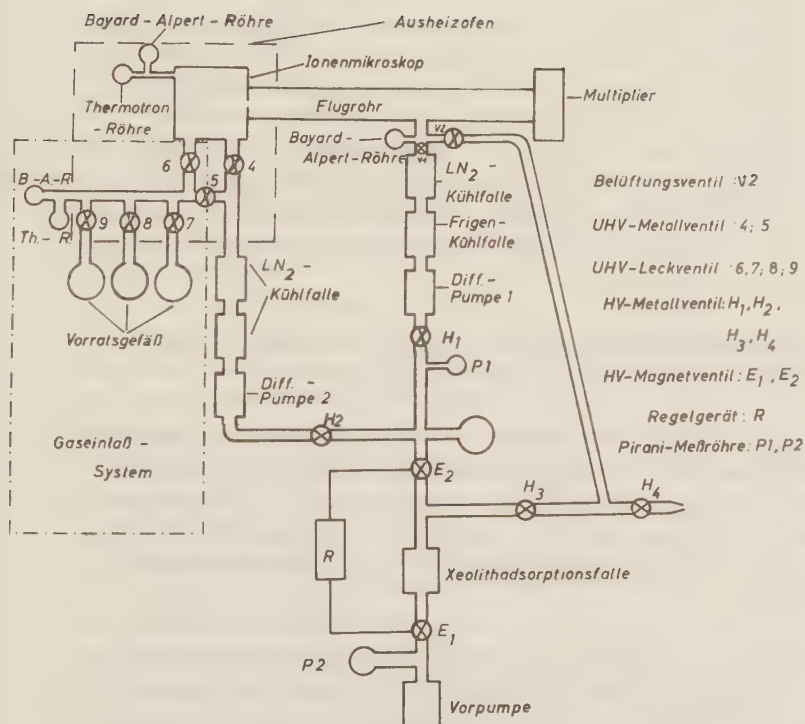


Abb. 7 Schematische Darstellung des Vakuumsystems der gesamten Anlage

partialdruck auf ca. 1×10^{-5} Torr in dem Flugzeitspektrometer mit Ionenquelle FZSP ohne flüssigen Stickstoff in der Kühlfalle. Mit flüssigem Stickstoff in der Falle wird der Hg-Partialdruck in den 10^{-9} Torr-Bereich erniedrigt. Die Pumpgeschwindigkeit der Diffusionspumpe wird durch die Kühlfallen auf 200 l/s reduziert. Ober der letzten Kühlfalle befindet sich ein 4 1/2" Ganzmetallventil V1, mit dem das Flugrohr gegen die Diffusionspumpe abgeschlossen werden kann. Ober diesem Ventil befindet sich ein kleines UHV-Ganzmetallventil V2, an das sich eine Umwegleitung zur Vorpumpe über das Ventil H3 anschließt. Mittels dieser Leitung kann das belüftete Massenspektrometer (z.B. während des Wechsels des Emitters) bei geschlossenem Ventil V1 und bei laufender Diffusionspumpe 1 auf Vorvakuumdruck gebracht werden. Diese Leitung dient gleichzeitig zum Belüften des Massenspektrometers.

An die Diffusionspumpe 2 schließen sich ebenfalls zwei Kühlfallen an. Beide werden mit LN_2 gekühlt.

Die Nachfüllung der Kühlfallen erfolgt automatisch durch den Dampfdruck über den LN_2 Vorratsgeräten (50 Liter) und über entsprechende Methanföhrer in den Kühlfallen, die zwischen zwei LN_2 Niveaus ein Oberdruck-Ventil schalten. Die Füllung in den Vorratsgefäßen reicht für einen Zeitraum von ca. 5 Tagen.

Die Druckmessung im Flugrohr, der Ionenquelle und dem Gaseinlaßsystem erfolgt für Drucke zwischen 10^{-1} und 10^{-3} Torr durch Wärmeleitfähigkeitsmanometer (Leybold, Thermotron) und für Totaldrucke kleiner als 10^{-3} bis 10^{-10} Torr durch drei Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Röhren, Veeco Rg 75 P). Im Flugrohr kann im allgemeinen ein Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr aufrecht erhalten werden, während der Druck im Ionenmikroskop $1 \cdot 10^{-4}$ Torr beträgt.

Die gesamte Anlage ist automatisch gegen Druckausfall, Wasserausfall der Kühlung der Diffusionspumpen, Ausfall der LN_2 und Frigen-Kühlfälle geschützt. Gleichzeitig werden damit alle Hochspannungen abgeschaltet. Im Falle eines Stromausfalls oder Defekts der Vorpumpe werden automatisch die beiden Ventile E1 und E2 geschlossen, womit ein Luft-einbruch in das System verhindert wird. Die beiden Absperr-ventile H1 und H2 erlauben es, die beiden Diffusionspumpen getrennt oder gemeinsam zu betreiben. Die bis 400°C ausheizbaren Ganzmetallventile 4 und 5 (Fa. Varian) ermöglichen es, die Diffusionspumpe wahlweise an das Ionenmikroskop oder das Gaseinlaßsystem anzuschließen. Am Gaseinlaßsystem befinden sich mehrere (z. Zeit 5) Ganzmetall-Leckventile (Fa. Varian), durch die die für das Experiment verwandten Substanzen in ein Mischvolumen eingelassen werden können. Von dort gelangen sie über das Leckventil 6 in das Ionenmikroskop. Die an die Leckventile 7 - 9 angesetzten Glaskolben mit den Versuchssubstanzen sind nach dem Ansetzen durch einen Glas-verschluß vom Gaseinlaßsystem getrennt. Erst nach Evakuierung des Zuführungsrohres zu den Leckventilen 7 - 9 wird die Probe geöffnet, so daß die zur Untersuchung gelangenden Gase von nachträglichen Verunreinigungen weitgehend frei gehalten werden können.

Die Evakuierung des Flugzeitspektrometers mit Ionenquelle FZSP geht, wie folgt, vor sich: Nachdem das System durch die Vorpumpe evakuiert wurde (Ventil 3 dabei geschlossen), wird die Freon-Kühlmaschine eingeschaltet. Wenn die Freon-Falle kalt ist, schaltet sich automatisch die Diffusionspumpe ein. Wenn der Druck im System einige 10^{-4} Torr beträgt, wird die LN_2 -Kühlfalle beschickt, der Druck sinkt dann in den 10^{-6} -Bereich. Zur weiteren Druckerniedrigung kann das ganze System ausgeheizt werden. Dazu befinden sich um das Flugrohr und den Multiplier Heizbänder, über dem Ionenmikroskop und dem Mischvolumen ein transportierbarer Ofen. Die Ausheiztemperatur für den Multiplier ist nach den Herstellerangaben auf 150°C beschränkt, um eine Veränderung

der elektronenverstärkenden Glaselemente zu vermeiden. Einer weiteren Beschränkung unterliegt die Temperatur in dem Flugrohr aufgrund der Verwendung von Teflon als Isoliermaterial für die Hochspannungen. Wenn die Temperatur 200°C nicht überschreitet, werden keine Beeinträchtigungen festgestellt.

Da der tragbare Ofen die Ionenquelle und das Mischvolumen aus Platzgründen gemeinsam umschließt, ist es notwendig, mit dem Ausheizen des FZSP zugleich das Gaseinlaßsystem über das Ventil 5 an die Diffusionspumpe 2 vakuummäßig anzuschließen.

Nach 12-stündigem Ausheizen beträgt der Restgasdruck im FZSP 1×10^{-8} Torr und im Gaseinlaßsystem 5×10^{-9} Torr. Die Ionisationsröhren unterliegen dann einem verlängerten Ausheizen. Nach einem zweiten Ausheizen und Abkühlen des gesamten Systems beträgt der Druck im FZSP bei laufender Pumpe 3 bis 5×10^{-9} Torr, und nach Schließen von Ventil 5 ist der Druck im Gaseinlaßsystem 1 bis 2×10^{-9} Torr.

Wenn eine neue Gasflasche an das Gaseinlaßsystem angeschlossen wird, wird das Ventil 2 geschlossen und das Volumen Glasverschluß - Leckventil über das betreffende Leckventil über das Mischvolumen und Diffusionspumpe 2 mittels der Vorpumpe und Diffusionspumpe 2 (Ventil 4 und 6 dabei geschlossen) evakuiert. Zur UHV-Erzeugung wird dann das Gaseinlaßsystem und FZSP ausgeheizt. Das Ventil 4 ist dabei geschlossen. Um die Glaszuführung von dem Vorratsgefäß zum Leckventil wird eine Heizbandage gelegt, und das Glas bei einer Temperatur von ca. 300°C ausgeheizt. Die weitere Prozedur verläuft analog, wie sie für die Ausheizung des FZSP angegeben wurde. Nach einem zweiten 12-stündigen Heizen wird nach Abkühlen des Systems die Heizbandage um die Glaszuführung zwischen Vorratsgefäß und Leckventil entfernt und der Glasverschluß der Gasflasche mittels eines Magneten aufgeschlagen. Die Anlage ist dann meßbereit.

Für den Wechsel der Spitze ist es lediglich notwendig, das Ventil 4 und V1 zu schließen (die Diffusionspumpen laufen weiter) und über das Ventil H4 und V2 das Flugrohr und Ionenmikroskop zu belüften. Nach Einbau der Spitze wird über das Ventil V2 das Massenspektrometer wieder evakuiert, und wenn der Druck im 10^{-1} Torr-Bereich ist, wird die Diffusionspumpe über das Ventil V1 angeschlossen. Nach ca. 30 min. beträgt der Druck einige 10^{-7} Torr.

5. Erläuterung zur Versuchsdurchführung

5.1. Emitterpräparation

Die Platinspitze wird durch elektrolytisches Ätzen eines Platindrahtes ($\varnothing$ 0,1 mm) in einer wässrigen KCN-Lösung erzeugt. In einem Glasgefäß mit der KCN-Lösung bildet ein Ring aus Nickel oder Eisen ($\varnothing$ 25 mm) die Gegenelektrode zur Spitze; bei ca. 6 V ($\sim$) und einigen hundert Milliampere beginnt der Ätzprozess. Wenn die Spitzenform erreicht wird, sinkt der Strom, und bei Strömen von weniger als 1mA und Spannungen um 1,5V erhält die Spitze ihre entscheidende Spitzenform, die die Emissionseigenschaften ⁵⁶ bestimmt. Es zeigte sich, daß die Hälfte der so erzeugten Spitzen eine (001) und (111) Orientierung hatten. Die Beobachtung der Spitzenform (Konus und Oberflächenrauigkeit) erfolgt grob mit dem Lichtmikroskop (bei 400facher Vergrößerung). Die Spitze wird dann in einem Hilfspumpstand eingebaut und hier auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Sie wird dann am Manipulator angeschraubt und in das Massenspektrometer eingebaut. Bevor die Spitzenoberfläche durch thermische Behandlung verrundet wird, werden durch Heizen eines Kurzschlussbügels im Vakuum die Spitzenzuführungen gesäubert, um eine spätere Verunreinigung der Spitzenoberfläche zu vermeiden. Der Kurzschlussbügel wird dann durchgebrannt und die Spitze thermisch verrundet. Die thermische Endform der Spitze ⁵⁷ zeigt große Flächen niedriger Ordnung der Millerindizes, die dazwischen liegenden

Gebiete zeigen eine mehr oder minder große eingefrorene Unordnung.

Die Wolfram-Spitzen werden durch elektrolytisches Ätzen in einer 0,5n NaOH Lösung erzeugt. In einem Glasgefäß bildet ein Nickelring ($\varnothing$ 25 mm) die Gegenelektrode. Geätzt wird nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Das Massenspektrometer wird dann über die Umwegleitung ausgepumpt bis auf Vorvakuumdruck (einige 10^{-2} Torr). Da die Diffusionspumpen nicht abgestellt waren, wird nach Öffnen des Ventils in ca. 30 min. ein Druck von einigen 10^{-7} Torr erreicht. Durch kurzes Glühen wird die Spitzenzuführung durch termische Desorption gereinigt. Das gesamte Massenspektrometer wird dann bei ca. 200°C für 10 Stunden ausgeheizt. Der Spitzenradius kann grob aus der empirisch gewonnenen Relation ⁵⁶

$$(18) \quad r = \frac{0,15}{2} U^{3/2} \quad \begin{array}{l} r \text{ in } \text{\AA} \\ U \text{ Potential für } I = 10^{-5} \text{ A (in V)} \\ \diamond \text{ Austrittsarbeit} \end{array}$$

für eine Temperform-Spitze erhalten werden. Durch die thermische Reinigung vergrößert sich der Spitzenradius infolge Oberflächenwanderung ⁵⁷. So verdoppelt sich von Platin beispielsweise der mittlere Spitzenradius $r \sim 1500 \text{ \AA}$ durch Glühen 300 s lang bei 1600°C . Wenn der Spitzenradius schon größer als $2000 \text{ \AA}$ ist, hat erfahrungsgemäß ein späteres kurzes "flashen" keinen meßbaren Einfluß auf den Spitzenradius. Während die Reinigung einer Wolfram-Spitze kein allzu großes Problem ist, stößt die Reinigung der Platinspitze auf einige Schwierigkeiten, auf die bereits von Vanselow ⁵⁷ hingewiesen wurde. Oft treten stark emittierende Berandungen um die (001)Flächen auf, die auch durch Tempern nicht beseitigt werden können. Es wird vermutet, daß diese Emissionen durch Verunreinigungen (Fe, Cu, Alkalimetalle und deren Oxide ^{110,111}) im Platin hervorgerufen werden.

Problematisch für den Reinigungsprozess sind die tatsächlich an der Spitze erreichten Temperaturen. Die an der Spitzenbasis pyrometrisch gemessene Temperatur fällt zum Spitzenscheitel ab. Die Höhe des Abfalls ist stark von der Spitzenlänge und Form abhängig, wie durch Untersuchungen von Pichaud et al.⁵⁸ festgestellt wurde. Für eine Platinspitze der Länge 2 mm und einer Basistemperatur von 1700°K ergibt sich eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 300^{\circ}\text{K}$; für eine 4 mm lange Spitze und der Basistemperatur 1700°K $\Delta T = 400^{\circ}\text{K}$. Bei zu langen Spitzen kann die zur Reinigung erforderliche Scheiteltemperatur somit nicht erreicht werden, da das Material dann an der Basis schmilzt.

Die Justierung der Spitze in der Ebene der Ziehelektrode erfolgt mittels des Feldelektronenbildes und eines Federbalges, auf dem der Manipulator angeschraubt ist. Für kleinere Abstände ist für die Feldstärke nicht nur die Potentialdifferenz maßgebend, sondern auch der Abstand der Elektroden untereinander. Nach Drechsler⁵⁶ beträgt die maximale Feldstärke (Scheitelfeldstärke):

$$(19) \quad F = U \cdot \left(\frac{1-f}{r \ln \frac{4l}{r}} + \frac{f}{r} \right)$$

dabei ist r (cm) der Spitzenradius, l (cm) der Abstand Spitze - Gegenelektrode, U (V) die Potentialdifferenz der Elektroden und f ein die Spitzenform charakterisierender Parameter, der die Abweichung von der Halbkugel beschreibt. Für kleine Abstände l gilt diese Beziehung aber nicht mehr. Die Feldstärke hat bei gleicher Potentialdifferenz genau in der Ziehelektrode ein Maximum. Durch diese Anordnung erreicht man auch, daß der Weg der Ionen im Massenspektrometer für verschiedene Spitzen stets der gleiche ist und damit die Konstante in Gleichung (17) für die Flugzeit-Masse Relation unverändert bleibt.

Die genaue Justierung der Spitze in der optischen Achse des Spektrometers erfolgt dann durch Feldionisation eines

Testgases (z.B. Restgas) an der Spitze und Beobachtung der Signale am Multiplier.

5.2. Gaseinlaß und Druckmessung

Der Gaseinlaß in den Ionisationsraum erfolgt über ein Dosierventil (Va. Varian) in einem Winkel von 90° zur Spitze. Durch das Loch im Leuchtschirm wird das Gas wieder abgepumpt, und es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht im Ionisationsraum ein. Der maximal mögliche Druck im Ionisationsraum ergibt sich aus der Forderung, daß die mittlere freie Weglänge größer als der Abstand Spitze - Leuchtschirm (6,5 cm) sein muß. Für einen Kohlenwasserstoff wie n-Butan ergibt sich daraus ein maximal möglicher Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Das Leuchtschirmloch ermöglicht ein differentielles Pumpen und die Aufrechterhaltung eines Druckes von einigen 10^{-6} Torr im Flugrohr bei 10^{-4} Torr im Ionisationsraum. Die Druckmessung erfolgt während des Versuches auf indirektem Wege. Der heiße Faden im Bayard-Alpert-Manometer erzeugt durch Elektronenstoß eine ganze Reihe von neuen Kohlenwasserstoffen und Anlagerungsverbindungen, wie durch Schmidt⁵⁹ durch Untersuchungen in einem Feldionenmassenspektrometer nachgewiesen wurde. Um einen Einfluß auf die Adsorptionsmessung zu unterdrücken, wurde folgendes Verfahren der Druckmessung während des Experiments angewandt. Bei konstanter Leckrate des Dosierventils zwischen Gasmischvolumen und Ionisationsraum und konstanter Pumpensauggeschwindigkeit durch das Leuchtschirmloch wurde der Druck im Ionisationsraum (Bayard-Alpert) als Funktion des Druckes im Gaseinlaßsystem (Thermotron als Wärmeleitfähigkeitsmanometer) gemessen. Die Leckrate im Dosierventil wurde so gewählt, daß ein Druckbereich von 10^{-3} bis 1 Torr im Gaseinlaß einem Druckbereich von 10^{-8} bis 10^{-3} Torr im Ionisationsraum entsprach.

Für die Mischung zweier Gase A und B im Gaseinlaßsystem läßt sich zeigen, daß bei Molekularströmung das Mischungsverhältnis P'_A/P'_B der Gase im Gaseinlaß (mit P'_A und P'_B den entsprechenden Partialdrücken der Gase) nicht verändert wird.

Da das Gaseinlaßsystem für verschiedene Gase verschieden schnell durch ein Leck ausgepumpt wird, tritt nach einiger Zeit eine Veränderung des Mischungsverhältnisses auf. Für das hier verwendete Gaseinlaßsystem und den maximalen Druck von 1 Torr ergab sich für Äthylen und Wasserstoff für ca. 20 min. eine unveränderte Zusammensetzung des Gemisches. Das gleiche gilt für die Messung von n-Butan und Wasserstoff. Um die Messzeit hier zu verlängern, wurde mit kontinuierlichem Nachschub des Gases aus den Vorratskolben zum Gasmischvolumen über einstellbare Leckventile gearbeitet. Es ergaben sich dann Meßzeiten bis zu 5 h, bevor eine merkwürdige Änderung des Gasgemisches auftrat.

Alle in den Versuchen verwendeten Gase wurden von der Fa. Messer-Griesheim mit einem Reinheitsgrad von 99,5% für die Kohlenwasserstoffe geliefert, wobei der Rest sich aus höheren Kohlenwasserstoffen zusammensetzte. Der Wasserstoff hatte eine Reinheit von 99,9%.

2.3. Meßdurchführung, Datenreduktion

Wenn nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird, ist der Ausgangszustand der Messungen stets eine durch thermisches Heizen, "flashen", gereinigte Oberfläche. Nach dem Abkühlen wurde dann das Versuchsgas eingelassen und die Potentiale an den Elektroden angelegt. Es wurde auch versucht, in umgekehrter Reihenfolge vorzugehen, d.h. zuerst das Feld anzulegen und dann das Gas einzulassen. Das führte aber bei höheren Feldern oft zu einer Zerstörung der Spitze. Vermutlich wird durch das Öffnen des Dosierventils ein kurzer Gasstoß erzeugt, der auf der sauberen Spitze eine Reaktion auslöst. Durch Adsorption kann zudem die notwendige Feldstärke, die zur Desorption eines Moleküls notwendig ist, durch Promotierung sehr schnell herabgesetzt werden.

Die FEM-Aufnahmen wurden zumeist mit einer Kamera mit einem Polaroid-Pack-Aufsatz gemacht. Zu einer Aufnahme sind mit dieser Technik je nach Helligkeit des Leuchtschirmbildes

ca. 20 s. notwendig.

Die Ausgabe der Spektren aus dem VKA erfolgt über einem BRPE-Stanzer (Fa. Teletype) mit einer Stanzgeschwindigkeit von 110 Zeichen pro Sekunde, so daß die Ausgabe der 1024-Kanäle nach ca. 90 Sekunden beendet ist. Das Massenspektrometer ist dann wieder messbereit. Zusammen mit den notwendigen Steuerinformationen für die Spektren (werden ebenfalls auf Lochstreifen gestanzt, alternativ ist auch Lochkarteneingabe möglich) und den entsprechenden Eichungen (Zuordnung von Kanalzahl zur Flugzeit) werden diese dann einem Rechner eingegeben (Rechenlage des Instituts: ICL 1909 mit einem 32 K Kernspeicher). Die Daten werden auf einer Magnetplatte in Form eines Ringspeichers gespeichert (Speicherkapazität ca. 600 Spektren), wo sie schnell jederzeit zugriffsbereit sind. Zur längeren Aufbewahrung werden die Spektren vor dem Überschreiben mit neuen Spektren auf ein Magnetband übertragen, von wo sie jederzeit wieder auf einen Magnetplattenspeicher zurückgebracht werden können. Die Software⁺ wurde in Algol und zum Teil in der Maschinsprache Plan geschrieben und umfasst derzeit 22 Programme. Die Ausgabe der Spektren (oder Teile davon) kann wahlweise über einen Schnelldrucker oder einen Schnellzeichner (Plotter) erfolgen. Bei einer Darstellung von mehreren Spektren werden, wenn vorgeschrieben, die Massenskalen der einzelnen Spektren miteinander verglichen, und falls Gleichheit innerhalb bestimmter Schranken vorliegt, werden die Bezeichnungen auf den Skalen unterdrückt, sowie nur eine von 3 möglichen Skalen (Massen-, Flugzeit- oder Kanalskala) dargestellt. Auf dem Plotter können die Spektren in jeder gewünschten Bildgröße dargestellt werden. Bei einer massenlinearen Darstellung werden die Spektreninhalte so korrigiert, daß die Flächen unter den Massenlinien die Inhalte korrekt wiedergeben (ist sonst nur in der zur Flugzeit linearen Skala automatisch der Fall). Die Inhalte können logarithmisch und linear dargestellt werden, wobei im letzten Fall Bereiche klei-

⁺ wesentliche Teile wurden von Herrn G. Abend entwickelt.

nerer Intensität vergrößert dargestellt werden können (Umschaltung). Es ist möglich, aus verschiedenen Spektren ein Mittelwertspektrum zu bilden und so eine Verbesserung der Statistik zu erreichen. Mit diesem Programm ist es auch möglich, ein Spektrum geschlossen darzustellen, d.h. das Spektrum in den 8 TPCs zu vereinen, wobei Übersichts-TPCs mit schlechter Massenauflösung ausgeschlossen werden können. Dadurch kann die apparativ bedingte Aufspaltung des Flugzeitspektrums wieder rückgängig gemacht werden.

Durch Angabe von 12 Massen (oder Massenbereichen) ist es möglich, die Intensitäten dieser Massen als Funktion eines ausgewählten Parameters (U_R , U_D , T_R , Druck, Spektrennummer) darzustellen. Dieser Parameter kann auch vom Rechner ermittelt werden.

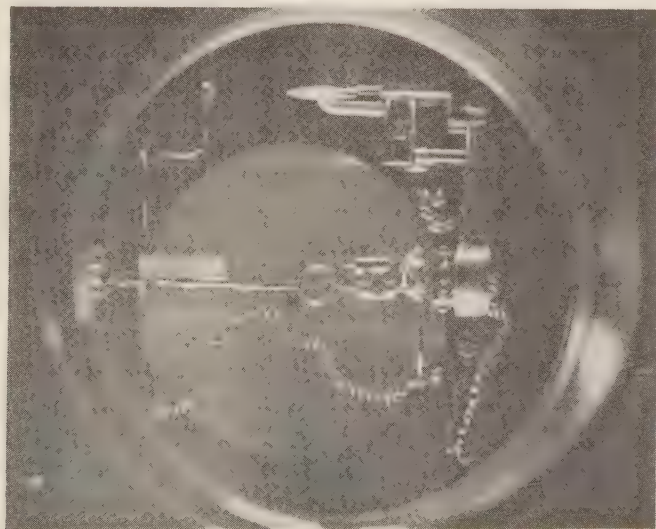


Abb. 8 Elektrodenanordnung. Die Spitze ist 90° aus der Achse gedreht.

IV. Meßergebnisse und Diskussion

1. Ionenstrom und Reaktionszeit

Die Bedeckung einer Oberfläche wird zum einen bestimmt durch die Einfallraten (Gasdruck) von Molekeln aus dem Außenraum und ist durch die Relation (8) gegeben; zum anderen wird sie bestimmt durch Diffusion von bereits adsorbierten Molekeln zu bevorzugten Plätzen und durch Desorption (thermische Desorption, Felddesorption) von Molekeln. Der Beitrag der aus dem Außenraum einfallenden Molekeln zum Ionenstrom bei der Feldionisation wird bestimmt durch die Ionisierungswahrscheinlichkeit D und beträgt

$$(20) \quad i = e \cdot N_g \cdot D \cdot A$$

Hierbei ist e die Ladung, N_g die Anzahl der aus dem Gasraum einfallenden Teilchen auf die Fläche A . Eine hohe Feldstärke führt im allgemeinen dazu, daß alle ankommenden Teilchen im Gasraum ionisiert werden, bevor diese die Oberfläche erreichen und hier adsorbiert werden können. In diesem Fall kann die Bedeckung der Oberfläche nur durch Diffusion aus Bereichen niedriger Feldstärke auf der Oberfläche erfolgen. (Schauftrand der Spitze). Der Haftkoeffizient bestimmt, welcher Bruchteil der einfallenden Teilchen in stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche tritt; er ist abhängig von deren Bedeckung, so daß eine bereits bis zum Monolayer bedeckte Metalloberfläche einen sehr viel kleineren Haftkoeffizienten hat, als eine reine Metalloberfläche mit ihren vakanten Bindungen. Nach McCarroll und Ehrlich^{60,61} ist der Haftkoeffizient an einer reinen Metalloberfläche nahezu eins. Auch Becker⁶² findet, daß an Metalloberflächen (Wolfram) der Haftkoeffizient für Gase wie C_2H_4 , CH_4 , H_2 anfangs nahe bei eins liegt. Hickmott und Ehrlich⁶³ fanden allerdings, daß verschiedene Proben der gleichen Oberfläche unterschiedliche Haftkoeffizienten aufweisen, was auf eine unterschiedliche Oberflächenstruktur zurückgeführt wird. Der Einfluß der Oberflächenstruktur wurde ebenfalls von Somorjai et.al.^{112,113} untersucht.

Aufgrund der linearen Geometrie des Massenspektrometers und des Einzelteilchennachweises ist es möglich, eine Aussage über die Anzahl der Teilchen zu gewinnen, die auf die vom Massenspektrometer abgebildete Oberfläche einfallen. Zu diesem Zweck wird ein Gleichfeld zur Desorption und Ionisation verwendet, und die Ionen werden in einem TPC mit einer Fensterbreite von $80 \mu\text{s}$ registriert, und der Inhalt des TPC alle $100 \mu\text{s}$ abgefragt. Da in diesem Fall nicht nach Massen diskriminiert wird und das Massenspektrometer für alle Massen gleichzeitig offen ist, ergibt sich aus der Messung direkt die Anzahl der Ionen im betrachteten Oberflächenausschnitt im Massenspektrometer. Diese Messungen zeigen, daß an einer gereinigten Oberfläche entsprechend dem Gasdruck das 2- bis 10-fache der Teilchen gefunden wird wie sie aus dem Gasdruck erwartet werden. Das liegt zum einen an der Feldkompression³, die eine Konzentrationserhöhung der Teilchen infolge Polarisation α vor der Oberfläche bewirkt (für C_2H_4 beträgt $\alpha = 42.6 \cdot 10^{-25} \text{cm}^3$, das ergibt bei einem Feld von $0,3 \text{ V/\AA}$ und 300°K nach Gleichung (8) eine Konzentrationserhöhung von $n_F/n_0 = 1.6$) und zum anderen an der ungenauen Druckmessung. Ein abweichendes Verhalten ergibt sich auch bei diffusionsbedingtem Nachschub zum Adsorptionsplatz und bei einer Whiskerbildung. In beiden Fällen ist dann mit einer wesentlich erhöhten Nachlieferung von Teilchen zum Adsorptionsplatz zu rechnen.

Bei dem Übergang vom Gleichspannungsbetrieb zum Pulsbetrieb ist unter der Annahme, daß der Haftkoeffizient eins ist, zu erwarten, daß während der Pulspause (d.h. während der Reaktionszeit T_R) die Molekeln auf der Oberfläche eingesammelt werden und daß diese dann bei einem genügend hohen Desorptionspuls ionisiert und im Massenspektrometer nachgewiesen werden können. Nach Bildung der ungestörten Monoschicht ist dann zu erwarten, daß eine weitere Adsorption auf der Monoschicht einen kleineren Haftkoeffizienten hat, d.h. in der Darstellung Ionenintensität pro Langmuir ($1 \text{ Langmuir} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) als Funktion von T_R ist bis zur Mono-

schicht eine konstante Intensität zu erwarten, die dann zu größeren Zeiten abfällt (Abb. 9).

1.1. Das System n-Butan/W bei 80°K

Da, wie noch im Abschnitt Karbonisierung gezeigt wird, eine anfangs reine Metalloberfläche (Pt und W) eine Karbonisierung bei der Feldionisation von n-Butan erfährt, wird in den folgenden Experimenten von einer derartigen Emitteroberfläche ausgegangen.

Eine Konstanz des Ionenstromes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit T_R zeigt die Wechselwirkung von n-Butan am Rand der (011)-Fläche von karbonisiertem Wolfram. Den Zustand vor Beginn der Messung zeigt das FEM-Bild in Abb. 11. Deutlich ist das "Probe-Hole"-Loch am Rand der (011)-Fläche zu sehen. Hier ist infolge einer Karbonisierung der Oberfläche die charakteristische Emission ⁶⁴ in Form eines hellen Kragens um die Zentralfläche (011) zu sehen. Dieselbe Oberfläche nach Meßende ist noch stärker kontaminiert (Abb. 12). Ausschnitte aus einem Massenspektrum von n-Butan, das an dieser Fläche aufgenommen wurde, zeigt Abb. 13a-c. Die Auflösung ist bei dieser Versuchsreihe durch Verwendung eines sehr breiten Desorptionsimpulses von 2 μ s sehr gering. Die Breite der beiden Signale bei Masse 29 und Masse 58 (C_4H_{10}) stimmt mit der Länge des Desorptionspulses überein, wobei nach Beckey³ M29 ein Feldfragment der Masse 58 ist, das dadurch entsteht, daß das $C_4H_{10}^+$ Ion in einem metastabilen Zustand ist und zerfällt: $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_5^*$. Auf die Problematik derartiger Feldfragmente wird in einem anderen Zusammenhang noch ausführlich eingegangen. Die Abb. 13 a zeigt das Massenspektrum bei $T = 300^\circ K$ unmittelbar nach dem Gaseinlass. Es wurde dann die Temperatur des Emitters auf $80^\circ K$ erniedrigt (Abb. 13b). Die Tastfrequenz betrug hier 10 kHz, das entspricht einer Reaktionszeit von 0,1 ms, die Reaktionsspannung war $U_R = 1$ kV, und die Desorptionspannung betrug in diesem Fall $U_R = 7$ kV (entspricht einem

* bezeichnet einen angeregten Zustand

Feld von ca. $0,7 \text{ V/\AA}$), gemessen wurde bei einem Druck von $p = 8 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$, d.h. nach (8) bei einer Einfallrate von ca. $2 \text{ Molekülen}/10 \text{ \AA}^2 \cdot \text{s}$. Unter diesen Bedingungen wird die Langmuir-Bedeckung der Oberfläche (Monoschicht) nach 120 ms erreicht ($1 \text{ Langmuir} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Bei einer Meßzeit von 500 s fallen auf $10 \text{ \AA}^2$ 10^3 Moleküle. Gefunden wurden aber nur etwas mehr als 100 Ionen, was nur $1/10$ der Einfallrate ist. Die Ausbeute ist tatsächlich noch geringer, wenn berücksichtigt wird, daß mehrere Adsorptionsplätze im Massenspektrometer abgebildet werden.

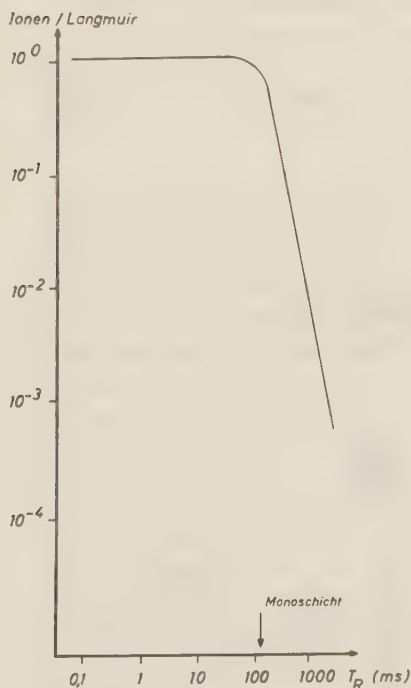


Abb. 9 Theoretisch zu erwartende Intensität

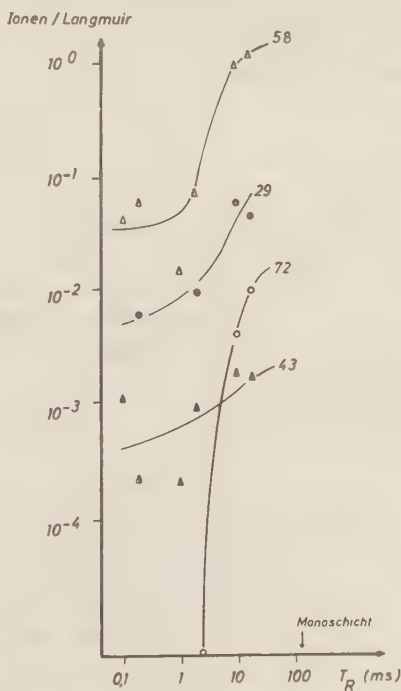


Abb. 10 Intensität von n-Butan am Rand der (011)-Fläche von Wolfram bei $T = 80^\circ\text{K}$ als Funktion der Reaktionszeit T_R



Abb. 11: FEM-Bild der karbonisierten Wolframoberfläche vor der Messung. Das Probebohrloch befindet sich am Rand der (011)-Fläche.

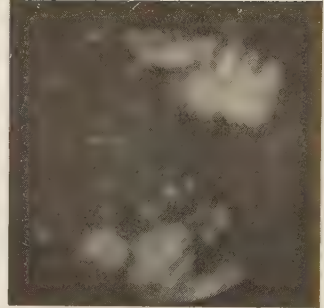


Abb. 12: Die gleiche Oberfläche nach der Messung.

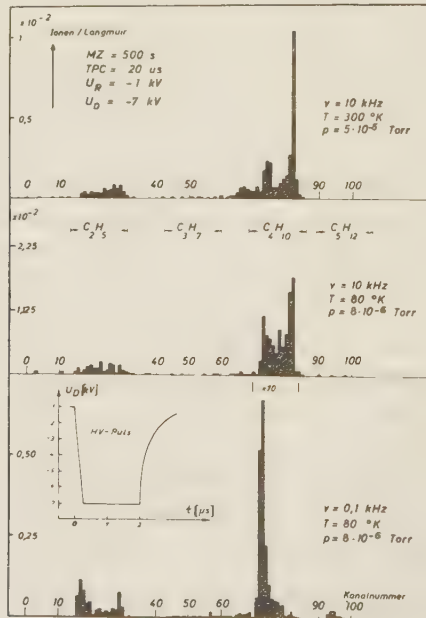


Abb. 13a-c: Flugzeitspektrum von n-Butan an dem Rand der (011)-Fläche von Wolfram.

Die Signalform von M58 ist leicht asymmetrisch mit einer Intensitätserhöhung am Ende des Signals. Diese Intensitätsverteilung (sie gleicht der Messung bei 300⁰K, s. Abb. 12 a) ergibt sich aufgrund des Zeitfokussierungseffektes, wenn während der gesamten Dauer des Desorptionspulses die gleiche Wahrscheinlichkeit zur Ionisation einer Molekel herrscht. Wenn ein Ion auf der Anstiegsflanke des Desorptionsimpulses entsteht, dann hat es eine kleinere Energie als eine Molekel die am Pulsplateau ionisiert wird. Wegen der kleineren Energie erscheint das Ion dann zu einer späteren Zeit, als wenn es seine volle Energie hätte, und liegt damit auf einer höheren Masse. Umgekehrt verhält es sich mit Ionen, die am Ende des Impulsplateaus oder auf dem Abfall entstanden sind; sie nehmen während der Feldänderung Energie auf und erscheinen bei kleineren Flugzeiten und damit bei kleineren Massen.

Eine deutliche Intensitätserhöhung erfolgt durch Ändern der Reaktionszeit T_R . Abb. 13 c zeigt das Spektrum bei einer Tastfrequenz von 0,1 kHz ($T_R = 10$ ms) bei gleichem Druck. Die Signalform hat sich drastisch geändert: die Hauptintensität liegt jetzt am Anfang des Signals, d.h. die Ionen wurden am Anfang des Desorptionspulses erzeugt. Gleichzeitig tritt noch ein Signal bei dem Bereich um die Masse 72, dessen Bedeutung wichtig im Hinblick auf eine Polymerisationsreaktion ist.

Den funktionalen Zusammenhang zwischen der Ionenintensität und der Reaktionszeit unter diesen Bedingungen zeigt die Abb. 10. N-Butan M58 und seine Fragmente M29 und M43 ($C_4H_{10}^+ \longrightarrow C_3H_7^+ + CH_3^+$) zeigen im Bereich von 0,1 ms bis 1 ms eine konstante Intensität und unterschreiten die vom Gasdruck her zu erwartende Einfallrate um etwas mehr als den Faktor zehn. Im Bereich von 1 ms bis 20 ms ist ein Anstieg zu verzeichnen, der auf eine Diffusion hindeutet, mit einer Zeitkonstanten von ca. 1 ms.

Da der Gasdruck $p = 8 \cdot 10^{-6}$ Torr betrug, ist die Ausbildung der Monoschicht ohne Diffusion bei etwa 120 ms abgeschlossen. Der weiter oben theoretisch zu erfolgende Abfall (Abb. 9) in der $I(L) = f(T_R)$ -Relation liegt also außerhalb des gemessenen Bereichs. Die Gesamtintensität erreicht bei größeren Zeiten mit $8 \cdot 10^{-1}$ Langmuir den theoretisch zu erwartenden Wert von 1 L.

1. 2. Das System n-Butan/W und n-Butan/Pt bei 300°K

Ein sehr unterschiedliches Verhalten im Vergleich zur n-Butan-Adsorption bei 80°K an W ergibt die Adsorption bei Raumtemperatur an W- und Pt-Emittern. Die Abb. 14 zeigt die Ionenintensitäten als Funktion der Reaktionszeit für die (211)-Fläche von Platin. Die Oberfläche wurde vor der Messung durch "flashen" gereinigt, was zuvor im FEM-Mikroskop kontrolliert wurde. Nach Abkühlen der Spitze (einige Sekunden) wurden das Gas eingelassen und die Potentiale an den Emitter angelegt.

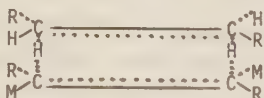
Die Untersuchung der T_R -Abhängigkeit des Ionenstromes (Abb. 14a und b) zeigt, daß neben dem n-Butan eine Reihe von weiteren Massen auftreten: M53 - M57 als Dehydrierungsprodukte und M59 als protoniertes n-Butan (Abb. 14b), sowie die Fragmente (C-C-Bindungsspaltung) M15, M16 und M28 - M30, die alle bis auf M53 ein gleichartiges Verhalten gegenüber der Reaktionszeit T_R zeigen. Es wurden hier zur Ionendesorption Impulse der Länge 100 ns gewählt, ein Kompromiss, um eine einigermaßen vernünftige Auflösung zu erreichen und um den Zeit-Fokussierungseffekt klein zu halten. Ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum ist in Abb. 19 zu sehen. Die Reaktionsspannung betrug hier $U_R = 0,6$ kV und die Desorptionsspannung $U_D = 10,5$ kV (eine Abschätzung ergibt eine Feldstärke von 1 V/Å). Die Ionenenergie war 4,7 kV, der Druck betrug $7 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Im Bereich von 0,1 ms bis 10 ms ergibt sich ein linearer Abfall der Ionenintensitäten, der theoretisch erst nach Aus-

bildung der Monoschicht (bei $p = 7 \cdot 10^{-5}$ Torr sind das 14 ms) erwartet wird. Ein konstantes Plateau tritt nicht auf. Das Muttermolekölion M58 erfüllt genau folgende Relation: die Intensität ist umgekehrt proportional der Reaktionszeit

$$I(L) \sim 1/T_R$$

Für die anderen Massen M57, M56 und M59 gilt genähert die gleiche Zeitabhängigkeit, so daß hier der gleiche Bildungsmechanismus angenommen werden kann: für M56 und M57 eine Hydridabspaltung durch die Metalloberfläche oder, wo diese bedeckt ist, durch eine ungesättigte Monoschicht, die den Wasserstoff abspaltet. Ein derartiger Mechanismus ist bereits bei der Äthylendehydrierung von Hansen et.al.⁸⁴ angenommen worden.



R bedeutet hier ein Kohlenwasserstoffrest, der nicht notwendigerweise bei allen vier C-Atomen der gleiche sein muß. Die Massen M57 und M56 können aber auch durch die Chemisorption der n-Butanmolekel auf der Oberfläche entstanden sein, wobei M57 ein halbhydrierter Zwischenzustand sein könnte. Die Massen M29 und M53 bis M55 zeigen einen nicht linearen Verlauf der Intensität über T_R . Ihre Bildung ist bei größeren Reaktionszeiten ($T_R > 10$ ms) bevorzugt. Die Masse M29 zeigt hier keinen gleichartigen Verlauf wie die Masse M58, woraus geschlossen werden kann, daß M29 in diesem Fall nicht nur ein Feldfragment ist. Ebenso muß die Bildung der Massen M53 bis M55 durch einen anderen Mechanismus erfolgen. Eine genauere Diskussion erfolgt in dem Kapitel feldinduzierte Reaktionen.

Die maximale Ionenstromintensität wird bei $T_R = 0,1$ ms erreicht, liegt aber auch hier noch mit einer Gesamtintensität von

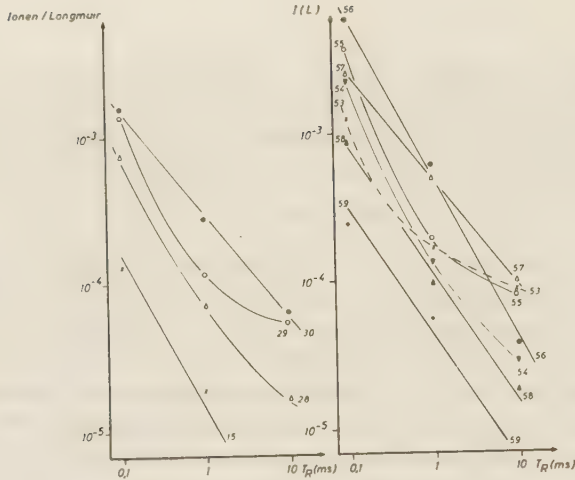


Abb.14a-b: n-Butan, $I = f(T_R)$, $T = 300^\circ \text{ K}$, (211)-Fläche von Wolfram, $U_R = 0,6 \text{ kV}$, $U_D = 10,5 \text{ kV}$ bei einem Druck von $p = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, Desorptionszeit $T_D = 100 \text{ ns}$. Ionenenergie = $4,7 \text{ kV}$

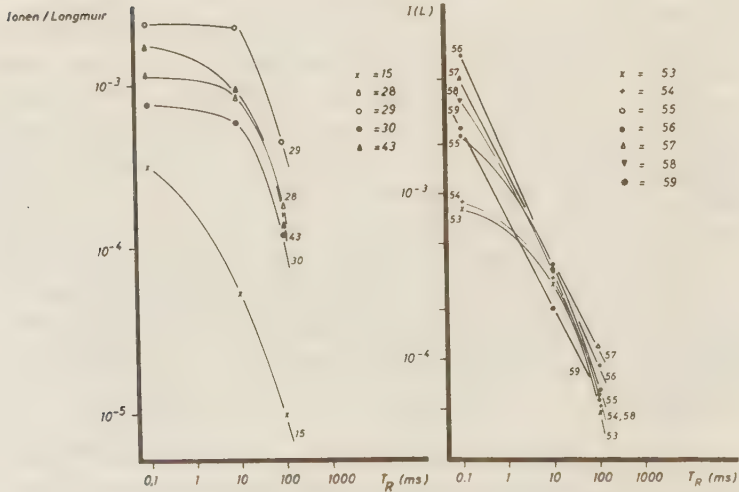


Abb.15a-b: n-Butan, $I = f(T_R)$, $T = 300^\circ \text{ K}$, Pt-C-Whisker, $U_R = 1,09 \text{ kV}$, $U_D = 3,49 \text{ kV}$, bei einem Druck von $p = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, Desorptionszeit 100 ns , Ionenenergie $4,7 \text{ kV}$.

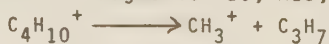
10^{-2} Ionen/Langmuir deutlich (Faktor 100) unterhalb der zu erwartenden Intensität. Bei einer Wiederholfrequenz von 10 kHz ($T_R = 0,1$ ms) und einer Pulsdauer von 100 ns liegt das Tastverhältnis bei 10^{-3} . Es fallen somit während des Impulses 10^{-3} Teilchen vom Gleichspannungsfall ein. Die gemessene Ionenintensität liegt also nur knapp über dem Anteil der Intensität, der durch Einfall von Molekeln während des Impulses stammt.

Eine Verlängerung des Impulses in dem Mikrosekunden-Bereich zeigt, daß während der gesamten Impulsdauer Ionen gebildet werden, s. beispielsweise Abb. 13a bei der n-Butan Wechselwirkung mit Wolfram. In gleicher Weise verhält sich auch Wasserstoff an (011)-W bei 300°K . Eine deutliche Intensitätserhöhung wie im Falle des n-Butans am Wolfram bei 80°K konnte in diesem Fall nicht festgestellt werden. Auch die anderen untersuchten Flächen: (001) und (111) am Platin und (211) am Wolfram haben ein genau gleichartiges Verhalten, wie die (211)-Platinfläche. Die Relaxation in der Ionenbildung kann nicht durch die Ionisationsgeschwindigkeit hervorgerufen werden. Diese liegt größenordnungsgemäß im Bereich von 10^{-14} s, verglichen mit 10^{-6} s, die hier auftreten. Für dieses Phänomen gibt es vier mögliche Erklärungen:

1. Die Felddesorption ist ein aktivierter Prozess und ist deshalb zeitverzögert. Diese Möglichkeit ergibt sich bei theoretischer Behandlung der Feldverdampfung durch Tsong⁶⁵.
2. Die Felddesorption ist mit einem konfiguralen Relaxationsprozess verknüpft, d.h. der Adsorptionsplatz ist nicht identisch mit dem Ionisationsort, wodurch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein Massentransport wäre¹¹⁴.
3. Oberflächendiffusion einer adsorbierten Schicht ergibt einen zusätzlichen Teilchennachschub während der Zeit des Anliegens des Desorptionsimpulses.
4. Der Haftkoeffizient ist so klein, daß die meisten einfallenden Moleküle sich nur kurze Zeit auf der Oberfläche aufhalten und dann (auch nach eventuellen Reaktionen) als Neutralteilchen während der Reaktionszeit (Impulspause) desorbieren.

Oggleich sicher keine der vier genannten Erklärungen allein auf die Relaxationserscheinung zutrifft, scheint es doch wahrscheinlich, daß der Haftkoeffizient (Punkt 4) von ausschlaggebender Bedeutung ist. Nach der Felddesorption aufgenommene FEM-Bilder (Abb. 16a und b für Platin und 12,13 für Wolfram) zeigen, daß die Oberfläche kontaminiert wurde und die Messung nicht auf der reinen Metalloberfläche erfolgt, sondern auf der ersten, durch sehr starke Wechselwirkung gebundenen Monoschicht. Werden die Intensitätskurven für M58 in Abb. 14 nach links zu kleinen Zeiten verlängert, so ergibt sich eine Intensität von 1 Langmuir bei einer Reaktionszeit von $T_R = 100$ ns, d.h. die Aufenthaltsdauer einer n-Butanmolekel auf einer solchen präparierten Oberfläche ist viel zu klein, um sie mit Feldimpulsdesorption erfassen zu können.

Wenn diese Deutung richtig ist, dann haben auch die Reaktionsprodukte M57 - M53 nur solch eine geringe Lebensdauer auf der Oberfläche. Sie werden dann ebenso wie die n-Butan-Molekel während der Reaktionszeit desorbiert, da ja sonst eine konstante Intensität als Funktion von T_R resultieren sollte. Das leichte Abbiegen der Kurve von M53 bei größeren Reaktionszeiten sollte ein Hinweis darauf sein, daß M53 das "Ziel"-Reaktionsprodukt der Dehydrierung des n-Butan ist (s.a. Abb. 19: M53 ist dort eines der Hauptsignale). Das gleiche gilt für die Fragmente M15, M16 und M28, M30. Da diese das gleiche Zeitverhalten aufweisen, wie die übrigen Massen, kann hier keine eindeutige Aussage gemacht werden, ob diese Massen durch Feldfragmentation entstanden sind oder an der Oberfläche durch Fragmentation gebildet wurden. Für Feldfragmente M15, M16, M28, M30 ist:



1. 3. Das System n-Butan/Pt-C-Whisker bei 300°K

Ein konstanter Intensitätsverlauf für einige Massen als Funktion der Reaktionszeit T_R ergibt die Chemisorption

von n-Butan an einem Platin-Kohlenstoff-Whisker. Dieser Whisker wurde durch leichtesthermische Heizen einer Platinspitze erzeugt. Die Spitze wurde dann im folgenden nicht weiter thermisch behandelt. Bei einer Reaktionsspannung von $U_R = 1,09 \text{ kV}$ und einer Desorptionsspannung $U_D = 3,49 \text{ kV}$ und 100 ns Pulsen sowie einer Ionenenergie von 4,7 kV wurde dann zwischen 0,1 ms und 100 ms kinetisch die Reaktion zwischen n-Butan und dem Whisker bei einem n-Butandruck von $p = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ verfolgt (Abb. 15).

Die Fragmente M28-M30 und M43 (sowie die Dehydrierungsprodukte M53-M55 in geringerem Umfang) zeigen im Bereich zwischen 0,1 und 10 ms einen nur leichten Intensitätsabfall, der dann in einen steilen Abfall übergeht. Diese Konstanz der Intensität ist etwa vergleichbar mit der n-Butan-Wechselwirkung an Wolfram bei 800°K . Aber auch hier ist die Ionenausbeute mit 10^{-2} Teilchen pro einfallendem Langmuir bei einer Reaktionszeit von 0,1 ms um Größenordnungen zu klein. Die Massen M56-M59 zeigen einen linearen Verlauf in der doppelt logarithmischen Darstellung, und es gilt

$$I \sim 1/T_R^{1/2}$$

im Gegensatz zu der $1/T_R$ Abhängigkeit bei den System n-Butan/Pt und W bei 300°K . Das bedeutet, daß in der Darstellung der Ionenintensität pro Anzahl der Impulse die Intensität jetzt mit steigender Reaktionszeit zunimmt: I (pro Puls) $\sim T_R^{1/4}$. Das bedeutet, daß wahrscheinlich während einer längeren Pulspause eine Umstrukturierung des Pt-C-Whiskers beginnt, die eine Desorption (oder Anlagerung in Form einer chemischen Bindung zum Whisker) bedingt. Lineare Interpolation des Intensitätsverlaufs ergibt, daß bei 10 ns die theoretisch zu erwartende Ausbeute erreicht wird. Dieser Wert ist um den Faktor 10 kleiner als der entsprechende Wert bei der n-Butan-Wechselwirkung mit Pt und W bei 300°K . Verschieden ist auch das Reaktionsverhalten der Massen M53-M55: Hier sind die Kurven konkav und bei größeren Reaktionszeiten ($T_R = 100 \text{ ms}$) dominieren die Massen M56 und M57, d.h. die Hydridabspaltung überwiegt bei diesen großen Zeiten.

Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte auch eine Diffusion der Teilchen zu besonders begünstigten Plätzen sein. Da das Zeitverhalten der Fragmente M28 - M30, M43 wegen der konstanten Intensität verschieden von dem der Massen M56- M59 (linearer Abfall) ist, deutet dies mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine C-C-Bindungsspaltung auf der Oberfläche hin und nicht auf eine nachträgliche Feldfragmentation des gebildeten Ions M56 - M59, obgleich ein Teil davon natürlich auch noch von der Feldfragmentation stammt. Dieses Verhalten der Fragmente unterscheidet den Pt-C-Whisker von den anderen Oberflächen (das Fragment M29 macht davon insofern eine Ausnahme, als es in beiden Fällen ein echtes Fragment zu sein scheint).

1. 4. Das System n-Butan/Pt bei Temperaturen $T < 300^\circ\text{K}$

Bei Temperaturen von ca. 150°K ergibt sich ein genähert konstantes Verhalten der Ionenintensität (in Langmuir) als Funktion der Reaktionszeit T_R . Diese Temperatur wurde abgeschätzt aus der Wärmeleitfähigkeit der Zuführungen zur Spitze. Abb. 15c - d zeigt für die wichtigsten Massen die Intensitäten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum zeigt die Abb. 18: Es treten hier vier Massengruppen um M15, M29, M43 und im Bereich M49 - M59 auf. Die ersten drei Massengruppen folgen durch eine C-C-Bindungsspaltung, die letztere durch Dehydrierung. In der $I(L) = f(T_R)$ -Darstellung zeigen alle Massen ein nicht lineares Verhalten ausser M58 und seinem Fragment M29, deren Intensität umgekehrt proportional zu $T_R^{1/2}$ ist:

$$I_{M58, M29} \sim 1/T_R^{1/2}$$

Dieses Verhalten gleicht dem von n-Butan am Pt-C-Whisker. Der konstante Verlauf der Ionenintensität zwischen 0,1 ms und 1 ms ergibt sich für die Massen M56, M57 und M59 als protonisiertes C_4H_{10} . Die anderen Massen zeigen in diesem Bereich einen kleinen Intensitätsabfall. Zwischen 0,5 ms und 1 ms deutet sich eine Konstanz in der Intensität für einige Massen an. Die Darstellung der Intensität pro Puls (Umrechnungsformel: $I(L) = I(P)/10^6 \cdot T_R \cdot p$ mit T_R in

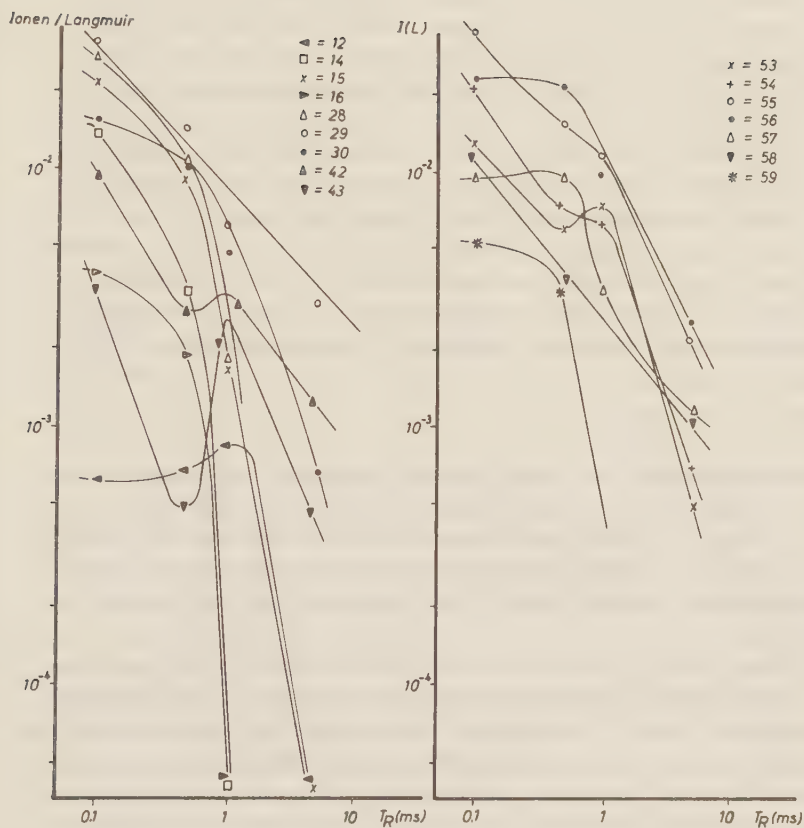


Abb. 15c-d: n-Butan, $I = f(T_R)$, $T = 150^\circ \text{ K}$, Rand der (001)-Fläche von Pt, $U_R = 11,9 \text{ kV}$, $U_D = 24,9 \text{ kV}$, $p = 7 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$, Desorptionszeit 50 ns, Ionenenergie: 6,7 kV.

s und p in Torr) zeigt für die Massen M49 bis M55 ein Maximum bei $T_R = 1\text{ms}$. Gleichzeitig erreichen die sonst in ihrer Intensität ansteigenden Massen M56, M57 ein Minimum. Offensichtlich besteht hier eine Korrelation der zwei verschiedenen Bildungsmechanismen der Massen untereinander.

Die Intensität erreicht bei der Reaktionszeit von 0,1 ms in der Langmuir-Darstellung ein Maximum mit $5 \cdot 10^{-1}$ Ionen/Langmuir (Gesamtintensität) und entspricht damit dem erwarteten Wert. Dieses Verhalten ist analog zu dem von n-Butan an der (011) Fläche von karbonisiertem Wolfram bei 80°K . Die Desorptionsfeldstärke beträgt hier 1,5 V/Å, und liegt damit erheblich über der "normalen" Feldstärke von 0,6 V/Å. Das FEM-Bild nach der Messung zeigt eine hochgradig ungeordnete Struktur.

Zusammenfassend läßt sich für das kinetische Verhalten in den vier untersuchten Fällen sagen, daß bei der n-Butan Adsorption bei tiefen Temperaturen (80°K bei Wolfram und 150°K bei Platin) die theoretisch zu erwartende Ausbeute an Ionen nachgewiesen werden konnte. Die Intensität verläuft dabei in dem Bereich von 0,1 ms bis 1 ms in beiden Fällen nicht abfallend. Im Fall des n-Butans am Wolfram ergab sich nach 1 ms sogar noch ein Anstieg der Intensität, der auf eine Diffusion schließen läßt. In den beiden anderen Fällen (W und Pt bei 300°K) ergibt sich stets ein Intensitätsabfall, der auf eine starke Karbonisierung der Metalloberfläche zurückgeführt werden kann.

Höhere Desorptionsfelder bis zu 4 V/Å bringen einen Intensitätsanstieg bei $T = 300^\circ\text{K}$ um eine Größenordnung, beseitigen aber nicht die beobachteten Abhängigkeiten des Ionenstromes von der Reaktionszeit. Es können vielmehr Metall-Kohlenwasserstoff-Komplexe nachgewiesen werden (siehe beispielsweise Abb. 17). Auch höhere Temperaturen (bis 1300°K , pyrometrisch gemessen) bringen nicht den gewünschten Effekt, vielmehr steigt der Karbonisierungsgrad an.

2. Adsorptionszustände

2.1. Karbonisierung, Radikalbildung, C-C-Bindungsspaltung

Das FEM-Bild einer anfangs thermisch gesäuberten Spitze zeigt nach der Feldimpulsdesorption einen anderen Zustand. Die Abb. 16a zeigt den anfangs gesäuberten Zustand einer Platinoberfläche mit (001) Orientierung. Dieselbe Fläche zeigt Abb. 16b. nach der Ionisation: auf allen Flächen erfolgt eine mehr oder weniger gestörte Emission, die Oberfläche erscheint "granuliert". Das gleiche gilt auch schon für eine karbonisierte Oberfläche von Wolfram (Abb. 11,12). Die zuvor dunkle (001)-Fläche und die (211)-Flächen von Pt erscheinen jetzt hell, dagegen ist eine relative Erhöhung der Austrittsarbeit bei der (204)-Fläche von Platin zu erkennen.

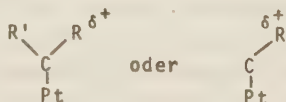
Diese Bilder wurden unmittelbar nach der Feldionisation aufgenommen. Unter Beibehaltung der Potentiale wurde zunächst das n-Butan abgepumpt, und dann wurden die Spannungen für die Aufnahme der Elektronenemission umgepolt. Diese Prozedur soll eine Restgasadsorption vermeiden, um keine Verfälschung des Oberflächenzustandes nach der n-Butan Ionisation zu geben.

Diese Oberflächenschicht besteht wahrscheinlich aus hoch ungesättigten (dehydrierten) Kohlenwasserstoffen. Die chemische Wechselwirkung dieser "ersten" Monoschicht mit dem Metall ist so groß, daß es nicht gelingt, diese allein zu desorbieren, sondern immer nur in Form von Platin-Kohlenwasserstoffkomplexen (s. Abb. 17). Die dazu notwendigen elektrischen Felder sind von der gleichen Größenordnung wie zur Desorption der Metallbausteine (ca. $4,4 \text{ V/\AA}$ für Pt), d.h. die Metall-Kohlenwasserstoffbindung ist von der gleichen Stärke wie die Metall-Metall-Bindung. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, bei hohen Feldern den Oberflächenzustand stabil zu halten. Es wurde oft beobachtet, daß bei einem Spannungssprung von 20 V es zu einem explosionsartigen Abbau der Oberfläche kommt. Es wird vermutet, daß die erste Mono-

schicht zunächst an einigen Stellen aufgelöst wird, und damit eine Kettenreaktion in Gang gesetzt wird.

Die Abb. 17a und 17b zeigt den Ausschnitt von zwei Massenspektren an der (001)-Fläche und dem Rand der (001)-Fläche von Platin, aufgenommen bei hohen Feldern und beginnender Zerstörung der Oberfläche. Es entstehen an der (001)-Fläche vorwiegend einfach geladene Komplexe der Art $(PtC_xH_y)^+$ mit $x = 1$ bis 4 und $y = 1$ bis 8, während am Rand der (001)-Fläche überwiegend die zweifach geladenen Komplexe gebildet werden. Die Auflösung des Massenspektrums in diesem Massenbereich ist nicht mehr so gut ($M/\Delta M < 1$), da hier der Abstand zwischen zwei Masseneinheiten kleiner ist als die Impulsbreite und auch der Zeitfokussierungseffekt sich stärker für Teilchen größerer Masse (kleinere Geschwindigkeit) auswirkt. Dieser unterschiedliche Ladungszustand kann verschiedene Ursachen haben: 1) Es liegen bereits Ionen an der Oberfläche vor, und diese werden dann nachionisiert ⁸⁶, 2) über der Oberfläche herrscht ein Feldgradient, so daß am Rand die Feldstärken höher sind als in der Mitte einer Fläche ¹¹⁴, 3) es liegt am Rand und in der Mitte einer Fläche eine andersartige Adsorption vor. Eine Entscheidung, welcher Mechanismus hier zutrifft, kann ohne weitere Untersuchungen nicht getroffen werden.

Schematisch können diese Komplexe durch folgende Struktur dargestellt werden:



(R und R' stehen hier für einen Kohlenwasserstoff, δ^+ notiert den positiven Teil des Moleküls). Dieses δ^+ kann auch ein chemisorbiertes Ion darstellen. Für nichtmetallische Oberflächen ("aktivierte" Drähte) konnten Beckey und Röllgen ^{66, 67, 68} solche feldinduzierten Zustände nachweisen. An einem Metall ist die Existenz solcher Ionen aber fraglich, da das Ionisierungspotential eines chemisorbierten Kohlenwasserstoffs bei weitem die Austrittsarbeit übersteigt. Die

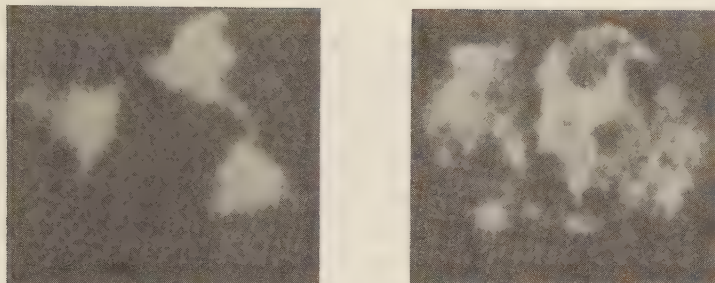


Abb. 16a-b: FEM Bild der gesäuberten Pt-Fläche (a). Nach der Messung (b). "Probe-Hole" auf (001)-Fläche.

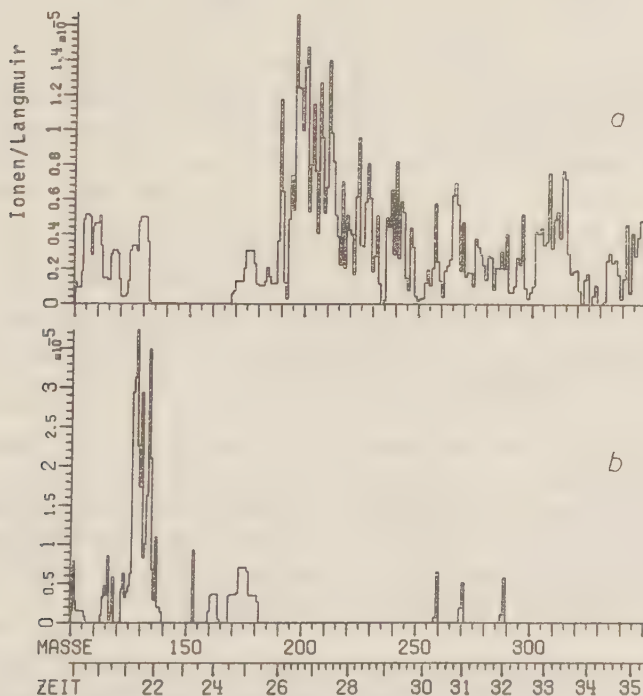


Abb. 17a-b: Massenspektren von n-Butan an Platin, $T = 300^{\circ} \text{ K}$,
 a: (001) zentral mit $U_R = 13,9 \text{ kV}$, $U_D = 23,8 \text{ kV}$,
 $T_R = 0,1 \text{ ms}$ und $T_D = 100 \text{ ns}$, Ionenenergie: $7,7 \text{ kV}$,
 b: Rand der (001) nahe der (204)-Fläche, $U_R = 5 \text{ kV}$,
 $U_D = 25 \text{ kV}$, $T_R = 10 \text{ ms}$, $T_D = 50 \text{ ns}$, Ionenenergie $= 4,7 \text{ kV}$

zweifach geladenen Ionen könnten aber ein Hinweis auf die Existenz einer stark ionischen Molekel an der Oberfläche sein.

Mit ein auslösender Faktor bei der Karbonisierung dürfte eine C-C-Bindungsspaltung sein, wie sie z.B. bei dem Platin-Kohlenstoffwhisker (Massen M28 - M30) gefunden wurde. Diese C-C-Bindungsspaltung kann auch am Platin selbst beobachtet werden. Die Abb. 18 zeigt zwei Übersichtsspektren der n-Butan Adsorption bei tiefen Temperaturen ($T = 80^\circ\text{K}$) und hohen Feldern $U_R = 11,9 \text{ kV}$, $U_D = 24,9 \text{ kV}$ (Abb. 18a) und $U_R = 11,9 \text{ kV}$, $U_D = 26,9 \text{ kV}$ (Abb. 18b) bei einem Druck von $p = 7 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ und einem Desorptionsimpuls von 50 ns Länge und einer Reaktionszeit von 0,1 ms. Es sind Signale der Fragmente von C_1 bis C_3 vertreten: M12 - M16, M24 - M30, M36 - M43, sowie Signale von C_4 mit den Massen M48 - M57 als Dehydrierungsprodukte. Alle Intensitäten der Signale sind von der gleichen Größenordnung, und die Gesamtintensität erreicht mit $5 \cdot 10^{-1}$ Ionen/Langmuir fast die theoretisch zu erwartende Ausbeute von 1 Teilchen/Langmuir. Die Abb. 15c-d zeigt die Intensität der verschiedenen Massen als Funktion der Reaktionszeit T_R . Die Fragmente C_1 , C_2 und C_3 zeigen außer für M29 eine derartige nicht-lineare Abhängigkeit von T_R und erreichen mit einigen 10^{-2} Teilchen/Langmuir eine sehr hohe Intensität, so daß diese Ionen mit Sicherheit nicht durch Feldfragmentation des n-Butan-Ions oder einem Dehydrierungsprodukt des n-Butans gebildet werden.

In diesem Fall hier sind keine einfach oder doppelt geladenen Platin-Kohlenwasserstoffkomplexe zu finden. Es treten aber mit statistischen Schwankungen dreifach geladene Platin-Kohlenwasserstoff-Komplexe auf. Mit deutlicher Intensität sind im Massenspektrum (in Abb. 18 nicht dargestellt) auch polymere Massen zu finden: M70, M72 (C_5) und M86 (C_6).

Im Spektrum der Abb. 18a sind außerdem die Massen M53 und M54 (Butadien) mit hoher Intensität vertreten, sowie bei höherem Feld (Abb. 18b) die Massen M48 und M49. Letztere können sowohl ein Kohlenstoffgerüst des n-Butans darstellen, als auch ein vierfach geladenes Platinion Pt^{4+} sein. Die Existenz solcher

hoch geladenen Komplexe wurde bei der Feldverdampfung von Tantal, Rhodium, Niob²⁰, sowie von Wolfram²¹ nachgewiesen, so daß es nicht unwahrscheinlich erscheint, daß auch bei der Felddesorption von Kohlenwasserstoffen derartige hoch geladene Komplexe auftreten sollen. Allerdings bereitet der Entstehungsmechanismus dieser Ionen beträchtliche theoretische Schwierigkeiten.

Einen weiteren Hinweis auf die Karbonisierung der Oberfläche ergeben die zuvor diskutierten kinetischen Messungen. Es ist in der Relation $I(L) = f(T_R)$ ein Intensitätsabfall bei größeren Reaktionszeiten zu beobachten, der - wie bereits dargelegt - wahrscheinlich daher stammt, daß die Aufenthaltsdauer einer Molekel an der Oberfläche nur zwischen 10 ns und 100 ns liegt. Dies kann dann erfolgen, wenn der Haftkoeffizient sehr klein ist (10^{-3}), was aber nur an bedeckten Oberflächen der Fall ist⁶¹⁻⁶³, während er an einer reinen Metalloberfläche eins sein sollte⁶⁰.

Ferner ist die Dehydrierung des n-Butans (Massensignale von C_4 mit einer kleineren Masse als M58) ein weiteres Indiz für die Karbonisierung der Oberfläche. Diese Dehydrierungsprodukte haben teilweise einen starken radikalischen Charakter und können leicht eine Kontamination der Metalloberfläche erzeugen. Sie können auch auf dem ersten Monolayer diffundieren und an anderen Stellen neue Reaktionen auslösen (z.B. Polymerisation).

Die relativ feste Bindung zur Metalloberfläche wird auch durch Untersuchungen von Thompson und Whishlode⁸⁵ an Nickel-Filmen bestätigt. Sie finden, daß bei Hydrierung von Äthylen mit Wasserstoff an einer mit Äthylen-¹⁴C vorbelegten Oberfläche dieses nicht desorbiert wird.

Durch Verwendung von Gasgemischen, wie n-Butan mit Wasserstoff im Überschuß, kann einer Karbonisierung entscheidend entgegen gewirkt werden.

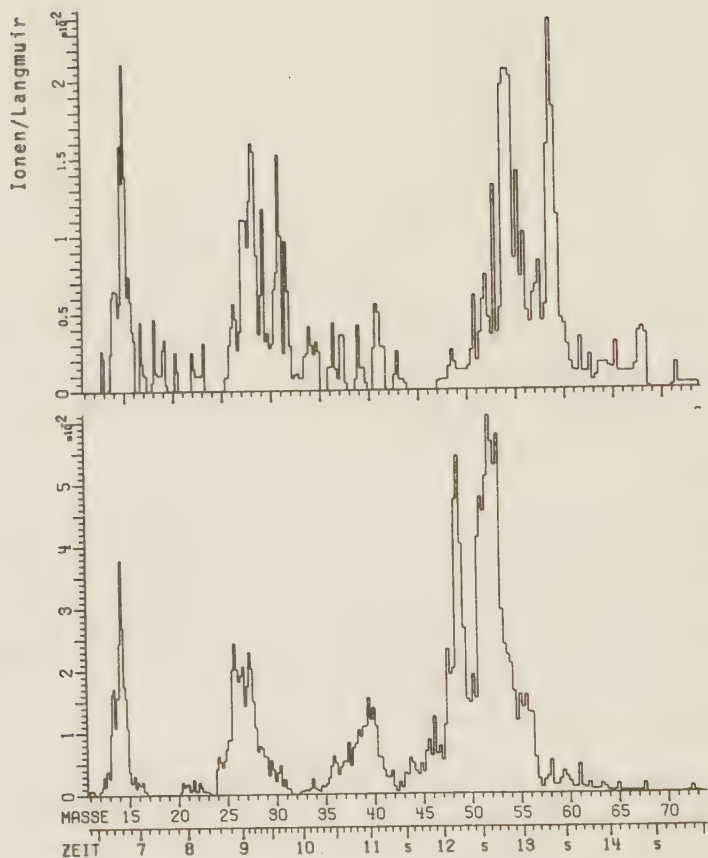


Abb. 18a - b: Massenspektren von n-Butan an Platin, $T = 150^{\circ}\text{K}$
 Rand der (001)-Fläche. $U_R = 11,9 \text{ kV}$, $U_D = 24,9 \text{ kV}$
 für a und $U_R = 26,9$ für b. $T_R = 0,1 \text{ ms}$, $p = 7 \cdot 10^{-6}$
 Torr, Desorptionszeit 50 ns, Ionenenergie 6,7 kV.

2.2. Dehydrierung, Vergleich von FI mit FID Spektren

Ein Vergleich der Feldimpulsdesorptionsspektren FID (z.B. Abb. 18, Abb. 19) mit den Spektren, die unter Gleichspannungsbedingungen - FI-Betrieb- aufgenommen wurden (für eine zusammenfassende Darstellung siehe bei Beckey ^{22, 23}), zeigt, daß im FI Betrieb neben dem "Parent"-ion M58 nur die Massen M29, M15 und M43 auftreten (Zerfallsgleichungen s. Seite 48). Diese Massen sind Fragmente des Parentmoleküls. Beckey ⁶⁹ ist der Auffassung, daß es sich hier um Feldfragmente handelt. Unterstützt wird diese Annahme durch theoretische Untersuchungen von Lorquet ^{70, 71} über die Ladungsverteilung von Kohlenwasserstoffen im hohen elektrischen Feld. Er zeigt, daß die Bindung des zweiten Kohlenstoffatoms (β -Bindung) bei Feldern bis $0,3 \text{ V/\AA}$ in einem linearen Kohlenwasserstoffion

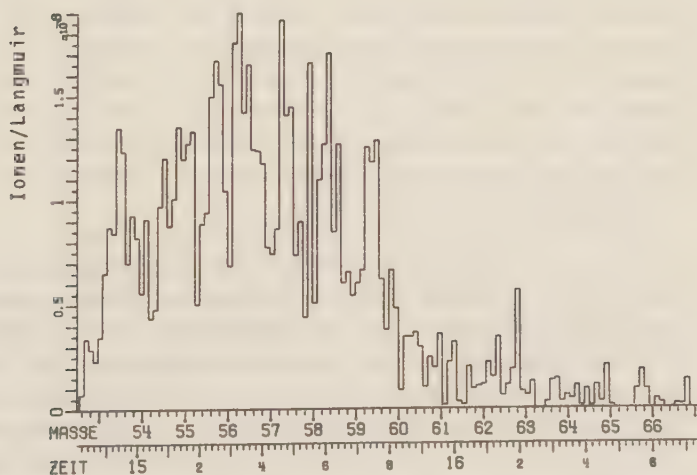


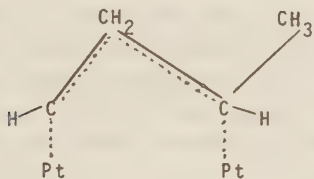
Abb. 19: Massenspektrumausschnitt für n-Butan an Platin.
Das hier dargestellte Spektrum ist ein Mittelwertspektrum über viele Einzelspektren.

aufgrund der Ladungsverteilung am instabilsten ist. Damit ist M29 ein Hauptfragment, so wie es auch im FI-Massenspektrum beobachtet wird. Bei einem Intensitätsverhältnis der Massen $M29/M58 = 16/100$ wird nach Beckey^{22,23} bei einem Feld von ca. $0,3 \text{ V/\AA}$ das Intensitätsverhältnis der beiden Fragmente $I(M15/M58) = 0,1/100$ und $I(M43/M58) = 1/100$. Dieses Verhältnis wird z.B. bei der FID-Messung am Rand der (001)-Fläche (Abb. 18) weit überschritten, so daß in diesem Fall mit Sicherheit die Fragmentation an der Oberfläche vor sich geht und nur zu einem geringen Teil durch metastabilen Zerfall eines Ions.

Etwas völlig Neues im FID-Spektrum im Vergleich zum FI-Spektrum ist die Dehydrierung des n-Butans, wie bereits an mehreren Stellen (T_R - Untersuchung und Karbonisierung) hingewiesen wurde. Abb. 19 zeigt einen Ausschnitt aus einem Massenspektrum am Platin an dem Rand der (001)-Fläche. Eine derartige Dehydrierung wurde bereits von Hansen et al.^{72,73} aufgrund von Flashdesorptionsexperimenten gefunden. Rye und Hansen^{73,74} weisen eine Dehydrierung des Äthylens und Äthans bei 665°K nach und postulieren als Anfangsstufe der Reaktion die Existenz von Methyl- und Äthyl-Gruppen. Die hier auftretenden Massen können Ionen der Struktur C_4H_5^+ bis $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$ zugeschrieben werden.

Der Unterschied zwischen den FID- und den FI-Spektren erklärt sich sicherlich zum Teil aus der unterschiedlichen Aufenthaltsdauer der einfallenden Molekeln auf der Oberfläche. Im FI-Betrieb wird ein Teil der Moleküle bereits vor dem Erreichen der Spitze ionisiert und scheidet damit für eine weitere Reaktion auf der Oberfläche aus. Diejenigen Moleküle, die die Oberfläche erreichen und dort adsorbiert und dehydriert werden, können durch das ständig anliegende Feld desorbiert werden und damit aus dem Dehydrierungsprozess ausscheiden. Oberflächenprodukte sollten sich deshalb bei FI dicht oberhalb des Einsatzfeldes finden lassen.

Ein wichtiger Unterschied der FID- im Vergleich zu den FI-Spektren ergibt sich aus dem kleinen Reaktionsfeld zwischen den Impulsen zur Desorption der Molekeln. Im hohen elektrischen Feld haben die Molekeln aufgrund der Dipolwechselwirkung die Möglichkeit, sich parallel zum Feld zu orientieren, so daß zumeist eine Einpunktadsorption erfolgen wird. Diese Form der Chemisorption wird wahrscheinlich in den FID-Spektren von geringerer Bedeutung sein. Eine größere Bedeutung wird eine Mehrpunktadsorption haben, die durch das geringere Reaktionsfeld (zumeist $< 0,1 \text{ V/\AA}$) begünstigt wird: die kleinere Dipolwechselwirkung ermöglicht eine Adsorption "parallel" zur Oberfläche, und es entsteht eine Zweipunktadsorption:



Da der C-C-Abstand $1,54 \text{ \AA}$ beträgt, und der C-C-C-Bindungswinkel $109,5^\circ$ ist, ergibt sich der Abstand des 1. und 3. C-Atoms zu $2,52 \text{ \AA}$. Der Abstand der nächsten Nachbarn des Platins beläuft sich auf $2,76 \text{ \AA}$, so daß schon eine geringe Änderung des Bindungswinkels genügt, um hier eine chemische Bindung aufzubauen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der geometrische Abstand der Atome nichts über die Lage der bindenden Orbitale aussagt.

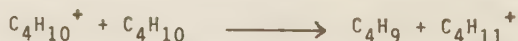
Anderson und Avery²⁷ fordern aufgrund von Isomerisierungsuntersuchungen auch einen drei-Punkt-adsorbierten Zustand, der sich besonders auf den (111)-Flächchen ausbilden soll,

während der oben genannte Zustand (Zwei-Punkt-Adsorption) an den (001)-Flächen entstehen soll.

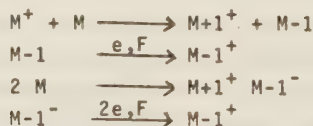
Der Dehydrierungseffekt weist auf eine solche Möglichkeit hin; eine ausgeprägte Flächenspezifität liegt dagegen, wie auch die FEM-Bilder zeigen, nicht vor.

2.3. Feldinduzierte Reaktionen

Die Dehydrierung ist eine feldinduzierte Reaktion der Kohlenwasserstoffmolekel. Der Feldeinfluß kann durch Variation des Feldes U_R während der Impulspause, bei konstantem Desorptionsfeld, studiert werden. Die Abb. 20 zeigt für verschiedene Massen die Ionenintensitäten an dem Rand der (211)-Fläche des Pt als Funktion der Reaktionsspannung bei konstantem Desorptionsfeld von 9,5 kV. Die Werte von U_R entsprechen etwa einer Feldstärke von 0,05 bis 0,5 V/Å. Auf der rechten Seite der Darstellung sind die verschiedenen Intensitäten (log. Skala) der C_4 -Molekel als Funktion von U_R dargestellt. Die Masse M59 entsteht durch eine Ionen-Molekül-Reaktion auf der Oberfläche:



Die Bildung von protonierten Molekeln wurde bereits von Beckey et al. ⁷⁵⁻⁷⁷ diskutiert. Schematisiert können dabei folgende Reaktionstypen auftreten:



Dabei bezeichnet e ein Elektron und F das äußere elektrische Feld. Die Massen, die kleiner als M58 sind, können somit teilweise durch Ionenwechselwirkung entstehen. Die Stoßparameter der Neutral-Neutral-Wechselwirkung unterscheiden sich im Prinzip von denen der Neutral-Ionen-Wechselwirkung (abgesehen von der energetischen Schwelle für Ionenreaktionen) nur bezüglich der Coulombwechselwirkung. Diese kann durch ein äußeres

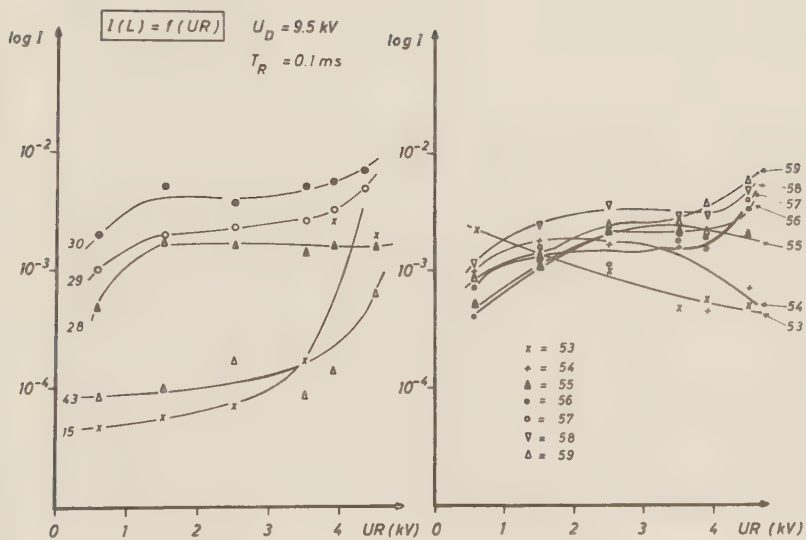
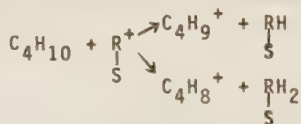


Abb. 20: n-Butan an (211) Platin, I (Ionen/Langmuir) = $f(U_R)$,
 $T_R = 0,1 \text{ ms}$, $p = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, Ionenenergie = $4,7 \text{ kV}$

Feld simuliert werden, während sie bei der Ionen- und Neutralteilchenwechselwirkung durch Ladung und Polarisierbarkeit erzeugt wird. Im Hinblick auf Ionen-Molekül-Reaktionen unterscheidet sich der vorliegende Fall (Feldionisation) in drei wesentlichen Eigenschaften: a) es können nicht nur thermoneutrale Reaktionen wie in der Gasphase beobachtet werden, sondern auch leicht exotherme wie endotherme Reaktionen, da die Oberfläche wie ein dritter Stoßpartner wirkt, b) das externe Feld kann einen Ladungsaustausch bewirken, c) an katalytisch aktiven Stellen kann eine Oberflächenreaktion stattfinden. Aus diesem Grunde werden sich die Reaktionsprodukte der Ionen-Molekül-Reaktion von denen der Feldimpulsdesorption unterscheiden. Munson und Mitarbeiter ^{104, 106} konnten zeigen, daß Kohlenwasserstoffionen von Methan, Äthan und Propan mit n-Butan hauptsächlich unter Hydrid-Abspaltung reagieren. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist von der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-9} $\text{cm}^3/\text{Molekül} \cdot \text{s}$, was einer Stoßausbeute von 0,1 bis 1 entspricht. Neben H^- -Ionen können auch H_2^- -Ionen übertragen werden. Diese Art der Reaktion liegt wahrscheinlich auch bei der Oberflächenreaktion vor, und die Massen M57 und M56(Buten) können durch die Wechselwirkung von einer n-Butan Molekel mit einem adsorbierten Ion gebildet werden, wobei letzteres das Hydridion aufnimmt.



(S bezeichnet ein Oberflächenatom). Die Massen M53 bis M55 (und im Fall der n-Butan Wechselwirkung bei 80°K die Massen M48 bis M55, s.a. Abb. 18) können durch diesen Mechanismus nicht erklärt werden. Für deren Bildung ist es notwendig, daß neutraler Wasserstoff an die Oberfläche abgegeben wird, bevor eine Hydridabspaltung stattfindet und zur Bildung eines Ions führt.

Da die Dehydrierung von n-Butan zu Buten oder Butadien bei 300°K thermodynamisch nicht begünstigt ist, müssen diese

Reaktionen feldinduziert sein. Die hoch ungesättigte Oberflächenschicht (karbonisiertes Platin) wird von dem Kohlenwasserstoff Wasserstoff abspalten. Diese Reaktion wird vom energetischen Standpunkt durch die leichtere Polarisierbarkeit eines π -Systems gegenüber einem sp^3 -System begünstigt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß mit 80 Kcal/mol die Spaltung der C-C-Bindung (verglichen mit 102 Kcal/mol für die C-H-Bindung) bevorzugt sein sollte.

Die Intensitäten von M53, M54 werden mit größerem U_R kleiner. Dies kann teilweise durch das Auftreten einer Konkurrenz-Reaktion verstanden werden: der C-C-Bindungsspaltung. Auf der linken Seite der Abb. 20 sind die Massen M28, M29, M30, sowie M15 und M43 dargestellt (entspricht $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_6^+$ und CH_3^+ , sowie $C_3H_7^+$), wobei letztere mit einer um eine Größenordnung kleinere Intensität auftreten und nahe dem Einsatz der Gleichspannungsisolation bei 5 kV einen steilen Anstieg haben. Wie bereits erwähnt (Abschnitt 2.2), zeigt eine Abschätzung der Polarisation in Paraffinen^{70,71}, daß die β -Bindung des Kohlenwasserstoffs am schwächsten ist, falls sich das Kohlenwasserstoffmolekül parallel zum äußeren Felde orientiert. Damit finden diese Massen M15, M28 bis M30 und M43 eine logische Erklärung. Offen bleibt weiter die Frage, ob diese Ionen nicht wenigstens teilweise durch Feldfragmentation von desorbierten n-Butanionen entstehen.

2.4. Polymerisation

Aufgrund der Dehydrierung des n-Butans an der Pt- und W-Oberfläche läßt sich die Kontaminierung der Oberfläche verstehen. Die dehydrierten Produkte haben, ebenso wie die durch eine C-C-Bindungsspaltung erzeugten Produkte, teilweise Radikalcharakter. Diese Radikale können sehr reaktiv sein und da sie nicht wie bei der FI durch das Feld sofort ionisiert und damit desorbiert werden, können sie eine Oberflächenablagerung bilden, die unter normalen Feldbedingungen nicht desorbiert werden kann, es sei denn, daß das Feld solche Werte erreicht, die nahe der Feldverdampfungsfeldstärke des Grundmaterials (Pt oder W) liegen.

Die bereits erwähnten Ionen PtC_xH_y^+ und $\text{PtC}_x\text{H}_y^{++}$ sind ein direkter Beweis für diese Annahme. Auf diesem ersten Monolayer können die Radikale durch Diffusion solche Plätze erreichen, um dort eine weitere Kontamination zu bewirken oder aber eine Polymerisation in Gang zu setzen.

Diese Reaktion konnte an der (001)-Fläche des Platin beobachtet werden. Die Abb. 21 zeigt in einem Massenspektrum neben den Dehydrierungsprodukten des n-Butans die ersten Schritte einer Polymerisationsreaktion. In diesem Sinn sind die Massenpeaks unterhalb der Massen 72 (Addition von CH_2) und 86 (Addition von C_2H_4) zu verstehen. Aufgrund der Dehydrierungsprodukte des Muttermoleküls ist bei der Polymerisation auch nicht zu erwarten, daß diese stets bis zum gesättigten (nächst höheren) Kohlenwasserstoff läuft. Es sind also, wie auch die Massenverteilung deutlich zeigt, die Reaktionsprodukte weit verteilt auf den verschiedenen Massen unterhalb des entsprechend gesättigten Kohlenwasserstoffs.

Der Effekt der Polymerisation ist am Wolfram noch stärker ausgeprägt. Die Abb. 10 zeigt den ersten Schritt der Polymerisation bei einer Emittertemperatur von 80°K als Funktion der Reaktionszeit T_R . Während die Massen M58 und die Fragmente

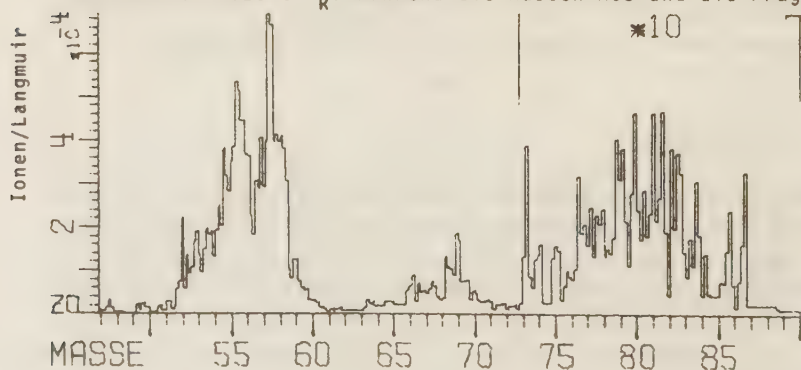


Abb. 21 : Massenspektrum von n-Butan an (001)-Platin. $T = 300^\circ\text{K}$, $U_R = 13,9 \text{ kV}$, $U_D = 23,8 \text{ kV}$, $T_R = 0,1 \text{ ms}$, $p = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, Ionenenergie $7,7 \text{ kV}$.

M29, M43 ein gleichartiges Verhalten zeigen, tritt die Masse M72 erst bei Reaktionszeiten $T_R > 10$ ms mit nennenswerter Intensität auf. Die Bildung dieser Masse erfordert also eine gewisse Zeit, so wie es bei einer Polymerisation zu erwarten ist. Das gleichzeitige Ansteigen der Massen M58 und seiner Fragmente deutet allerdings darauf hin, daß hier ein Diffusionsvorgang eine wesentliche Rolle spielt. Sicher ist das aber nicht, da unter unveränderten Bedingungen die Polymerisation nur eine begrenzte Zeit aufrecht erhalten werden konnte. Nach etwa 100 min. ließ sich eine solche Reaktion nicht mehr beobachten. Gleichzeitig verschwand das relaxationsfreie Verhalten der n-Butan-Ionisierung. Es hat damit offensichtlich der Abbau (durch weitere Karbonisierung) eines reaktiven Oberflächenzustandes stattgefunden und damit eine Desaktivierung der Oberfläche bewirkt. Die Polymerisation konnte nur am Rand der (011)-Fläche beobachtet werden. In Richtung des Zentrums der (011)-Fläche nahm trotz höherer Felder das Intensitätsverhältnis M72/M58 ab; das gleiche gilt für die Richtungen über den Rand der (011)-Fläche hinaus. Eine geringe Neigung zur Polymerisation zeigt auch die (211)-Fläche.

2.5. n-Butan/H₂, Hysterese-Erscheinung

In einem Gemisch von n-Butan und Wasserstoff mit letzterem im Überschuss kann der Dehydrierungsprozess am Platin weitgehend unterdrückt werden. Es treten hier nur noch die Massen M58, M57, M59 und M29 auf, die Reaktionsprodukte von M56 bis M53 sind nicht vertreten. Ebenso äußert sich die C-C-Bindungsspaltung nur in dem Massensignal von M29, die Massen M15 (C₁) und M43(C₃) traten nicht auf. Das ständige Wasserstoffangebot sättigt offensichtlich die Schicht auf der Oberfläche ab, so daß keine Möglichkeit besteht, daß einfallenden n-Butan Molekeln der Wasserstoff abgespalten wird. Zudem scheint der Wasserstoff, der direkt auf der Oberfläche gebunden ist, eine Art "Puffer" zu bilden und eine Polymerisation nicht direkt zu begünstigen.

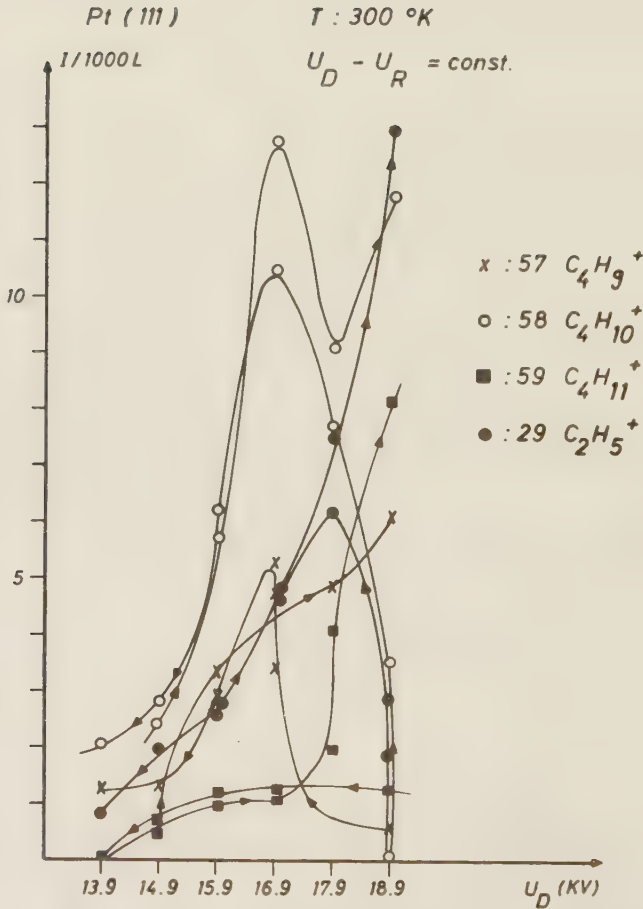


Abb. 22 : Ionenintensität als Funktion von U_R eines Gemisches von $C_4H_{10}:H_2 = 1:5$ an der (111)-Fläche von Platin; bei einem Gesamtdruck von $p = 2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die Reaktionszeit war 1 ms und die Pulsamplitude war 10 kV, die Ionenenergie war 11,7 kV. Die Richtung der Pfeile zeigt die Meßreihenfolge an.

Aber auch hier muß davon ausgegangen werden, daß die erste chemisorbierte Schicht nicht desorbiert werden kann. Dies zeigt sich an dem Zeitverhalten der Massensignale (Abb. 22), dargestellt ist hier die Intensität als Funktion der Desorptionsspannung U_D . Die Richtung der Pfeile zeigt die Reihenfolge der Aufnahme der einzelnen Spektren an. Gemessen wurden jeweils einige Hundert Sekunden, beginnend an einer gesäuberten Pt-Spitze bei einer Desorptionsspannung von 18,9 kV (2 V/Å); in den allerersten 100 s sind dabei keine Signale zu finden. Beim Verkleinern des Feldes steigt die Intensität und hat bei 16,9 kV ein Maximum. Danach hängt die Intensität reversibel von U_D ab.

Dieses Hystereseverhalten kann mit der Bildung eines Oberflächenzustandes in Verbindung gebracht werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Einsatzfeldstärken von Oberflächenkomplexen von Kohlenwasserstoffen kleiner sind als die Desorptionfeldstärken an reinem Platin. Diese Ober-

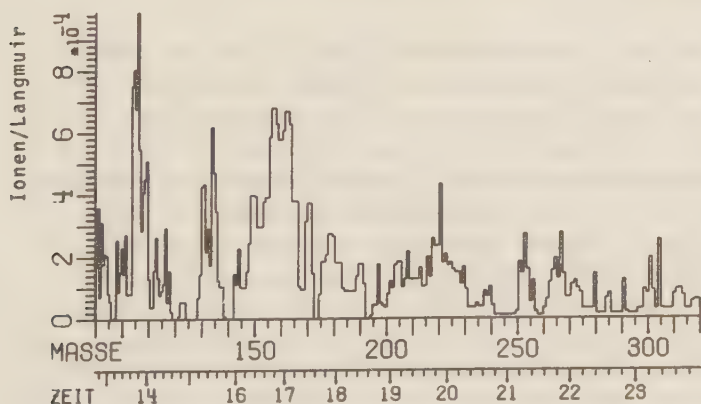
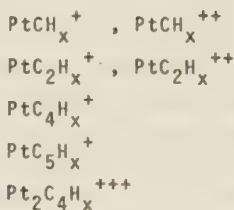


Abb. 23 : Massenspektrumausschnitt von den Oberflächenkomplexen an der (111)-Fläche von Platin: $U_R = 16,9$ kV, $U_D = 28,9$ kV, Reaktionszeit 1 ms, Desorptionszeit 100 ns bei einem Druck von $C_4H_{10}:H_2 = 1:5$ mit $p = 2 \cdot 10^{-5}$ Torr Gesamtdruck. Die gleiche Oberfläche wie in Abb. 22.

flächenkomplexe zeigt Abb. 23. In diesem Massenspektrum sind folgende Komplexe zu finden:



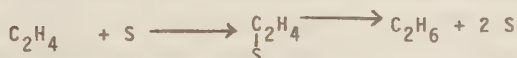
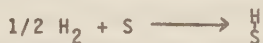
mit x im Bereich zwischen 6 und 10. Die letztere Spezies könnte als direkter Beweis für eine hier vorliegende Zweipunkt-Adsorption des n-Butans dienen. Die Ionennintensitäten dieser Massen betragen etwa 1/30 der Intensität der Masse M58, der n-Butan-Masse. Im Massenbereich von 70-72 und um die Massen 83-87 können einem Polymerisationsprodukt des n-Butans zugerechnet werden, desgleichen der Komplex PtC_5H_x^+ .

Die Bildung dieser Oberflächenkomplexe ist sehr selektiv auf den Oberflächen. Auf der gleichen (111)-Fläche, aber etwas (einige Å) versetzt zur obigen Messung (Abb. 22, 23), treten diese Komplexe nicht auf. Gleichzeitig erscheint dafür aber die Masse M56 mit einer Intensität, die ebenso groß ist wie die n-Butan-Ionenintensität. Diese Messung wurde mit Hilfe der Ablenkplatten durchgeführt, ohne die Lage der Spitze zu verändern. Dadurch wurden auf dem Multiplier die verschiedenen Adsorptionsplätze nacheinander abgebildet, indem ein Teil des Ionenstromes am Multiplier vorbeigelenkt wurde.

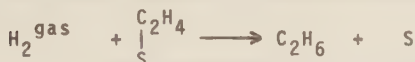
3. Äthylenhydrierung am Platin

Für die Hydrierung des Äthylens werden in der Literatur drei Mechanismen angenommen:

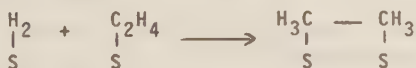
Mechanismus I : Äthan wird durch die Reaktion von adsorbiertem C_2H_4 und adsorbiertem (dissoziiert) H gebildet (Bonhoeffer, Farkas ³⁸).



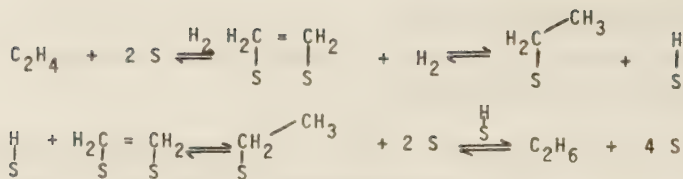
Mechanismus II: Äthan wird durch die Reaktion von chemisorbiertem C_2H_4 mit gasförmigem oder physikalisch adsorbiertem H (Twigg ⁷⁸, Eley und Rideal ^{40,41}) oder umgekehrt von chemisorbiertem H mit gasförmigem oder physikalisch adsorbiertem C_2H_4 gebildet (Beeck ³⁶, Jenkins und Rideal ³⁷)



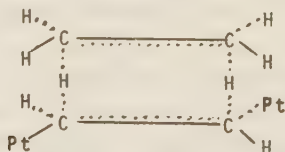
Mechanismus III: Äthan wird über adsorbierte Molekel gebildet (Langmuir-Hinshelwood)



(S bezeichnet ein Atom der Oberfläche). Die Reaktion könnte, falls alle drei Mechanismen daran beteiligt sind, wie folgt ablaufen:



wobei halbhydrierte Zwischenzustände eine wesentliche Rolle spielen. Die Annahme, daß halbhydrierte Zwischenzustände eine wesentliche Rolle spielen, wird auch durch Infrarotuntersuchungen von Eischens und Pliskin ^{79,80} unterstützt. Rye und Hansen ^{73,74} stellen an W eine sehr rasche Hydrierung fest, die in bisher nicht messbaren Zeiten abläuft. Flächenspezifische Untersuchungen ⁷⁸ zeigen, daß die Hydrierung an (011)-Flächen 5-fach schneller abläuft, als an (001)-orientierten Flächen. Cunningham und Gwathmey ⁸⁶ zeigen, daß an Nickel die (321)-Flächen die aktivsten der Reaktion sind. Es ist möglich, daß Äthylen an der Metalloberfläche dehydriert wird zu einer acethylenischen Struktur- und an dieser teilweise die Hydrierung



stattfindet, indem C_2H_4 aus dem Gasraum adsorbiertem C_2H_4 zwei H-Atome abtrennt⁸⁴. Die Nachlieferung des Wasserstoffs wäre dann möglicherweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Unterstützt wird diese Annahme durch Untersuchungen von Thompson und Wishlode ⁸⁵ und durch Molekularstrahllexperimente von Merrill et.al. ⁸⁶. Primär adsorbiertes C_2H_4 wird (Tracermessungen) nicht wieder im Gasraum bei der Äthylenhydrierung gefunden.

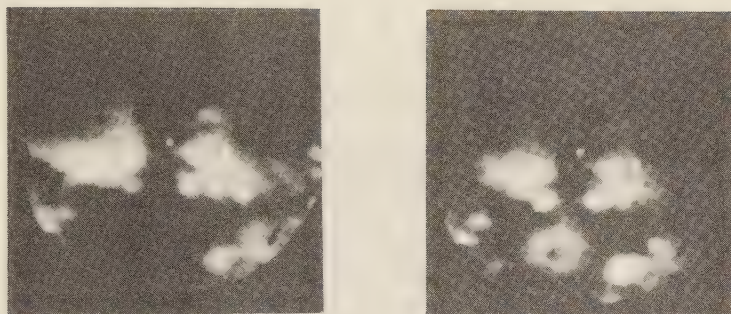


Abb. 24: FEM Bilder von der Äthylenhydrierung. a: gereinigte Platinoberfläche vor der Messung. Das Leuchtschirmloch zeigt auf die (211)-Fläche. b: die gleiche Oberfläche nach der Äthylenhydrierung nach Ende der Messung.

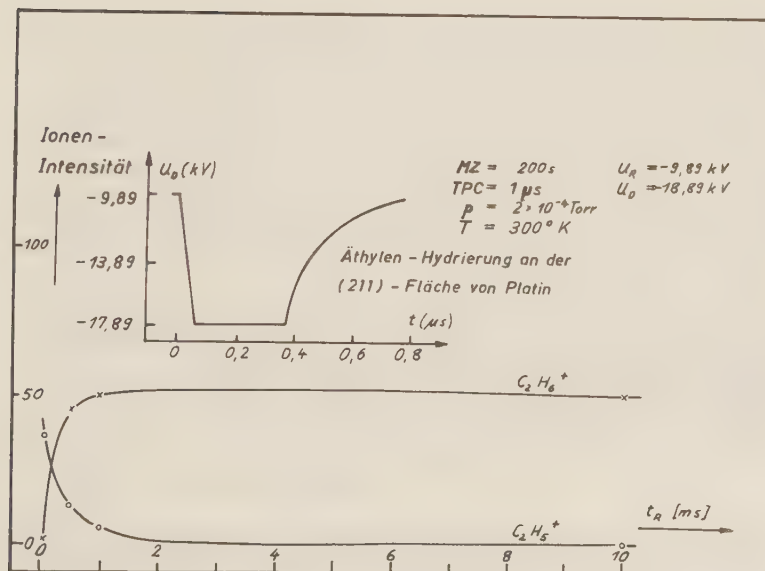


Abb. 25: Äthylenhydrierung, Ionenintensitäten als Funktion der Reaktionszeit T_R .

Ausgehend von diesen Tatsachen sollte untersucht werden, wo und wie die Reaktion am Platinkontakt abläuft. Die Reaktion läuft an vielen Flächen nur zögernd ab, dafür aber sehr rasch an der (211)-Fläche von Platin. Abb. 24 a zeigt den Zustand der Pt-Spitze vor der Messung. Die gleiche Spitze ist in der Abb. 24 b nach der Messung dargestellt. Die Emission hat sich hier im Gegensatz zu der n-Butan Adsorption nur wenig verändert, eine ungeordnete Struktur tritt nicht auf. Das FEM-Bild zeigt aber auf der (111)-Fläche eine Erniedrigung der Austrittsarbeit, es ist hier eine ringförmige Struktur entstanden. Die Desorptionsfeldstärke betrug hier etwa $2 \text{ V/\AA}$, was der Ionisierungsfeldstärke von Wasserstoff entspricht.

Es wurde ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff im Verhältnis $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2 = 1:10$ verwandt. Das Massenspektrum weist nur die Massen M29 und M30 auf, die den Strukturen C_2H_5^+ und C_2H_6^+ zugeordnet werden kann. Äthylen selbst ist unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar. Den Intensitätsverlauf der beiden Massen als Funktion der Reaktionszeit T_R zeigt die Abb. 25. Das Verschwinden der Masse 29 ist zugleich mit einem Anstieg der Intensität der Masse 30 verbunden. Die Hydrierung verläuft somit tatsächlich in zwei Stufen, wobei die erste in einer Zeit abläuft, die kleiner als 10^{-4} s ist. Der halbhydrierte Zwischenzustand, der hier erstmals massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, hat eine mittlere Lebensdauer von 1 ms.

4. Restgasadsorption an Platin

Die Adsorption von Mischgasen auf Oberflächen wurde bis jetzt nur wenig untersucht ¹¹⁵, speziell gilt das für ein System, das sich aus Restgasen im Vakuumsystem zusammensetzt. Diese Restgase sind: H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 . Deren Mischungsverhältnis hängt von der Vorgeschichte der Vakuumanlage ab. Die einzelnen Komponenten sind in ihrem Adsorptionsverhalten bekannt, wenn auch über ihre Adsorptionsstrukturen weitgehend Unklarheit besteht. Die Adsorption von CH_4 wurde sowohl mit FEM ^{24,88-89, 116} als auch durch Flash-Desorptionsuntersuchungen ^{73,74} studiert. Daraus ergibt sich, daß CH_4 durch starke Wechselwirkung (Chemisorption) gebunden wird, und daß die Oberfläche teilweise karbonisiert wird.

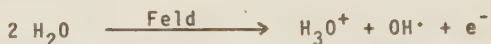
Über das System CO an Platin liegen zahlreiche Untersuchungen vor ^{88,90-91}. Eine neuere Untersuchung von Winterbottom zeigt, daß CO in vier Bindungszuständen ⁹⁰ adsorbiert wird, und daß es nur aus einem dieser Zustände durch Sauerstoff oxidiert ⁹¹ werden kann. Infrarotmessungen (IR) zeigen, daß CO an Platin wahrscheinlich durch eine π -Bindung gebunden ist; eine ausführliche Darstellung der IR-Messungen findet sich bei Hair ⁹². Unterschiedliche Ergebnisse ergibt die Adsorption an verschiedenen Pt-Flächen. Gemessen wurde die (001)-⁹³ und die (011)-⁹⁴ Fläche von Pt, eine genaue Interpretation fehlt jedoch.

Die Adsorption von H_2 wurde ebenfalls ausführlich untersucht ^{88-89,95,107}, und man nimmt an, daß der Wasserstoff sowohl molekular als auch dissoziativ chemisorbiert wird. Von der Wechselwirkung des Sauerstoffs ⁹⁶ ist durch eine Arbeit von Vanselow und Schmidt ⁹⁷ bekannt, daß dieser dissoziativ adsorbiert und atomar feldesorbiert wird.

Eine Restgasanalyse mit einem Quadrupol-Massenspektrometer zeigt, daß die wesentlichen Bestandteile des Restgases in dieser Anlage H_2 , Wasser, Methan, CO und CO_2 sind. Die Mischadsorption dieser Gase auf der Platinspitze zeigt eine Flächenspezifität gegenüber der CO_2 - und der CH_4 - und H_2O -

Adsorption. Die Abb. 26 a-c zeigt einen Ausschnitt aus dem Restgasspektrum im Massenbereich von 12 - 51 für jeweils die Flächenrichtungen (211), (113) und (001). An der (211)-Fläche ist nur ein CO_2 -Signal zu finden (Abb. 26 a), welches auch mit angelagertem Wasserstoff auftreten kann und die Masse M46 bildet. Ober dieser Fläche ist kein Wasser und auch kein Methan zu finden. Dieses Bild ändert sich drastisch bei dem Übergang zur (113)-Fläche. Hier ist mit hoher Intensität Wasser in protonierter Form ($\text{M19} = \text{H}_3\text{O}^+$) zu finden, sowie ein protoniertes Methanmolekül ($\text{M17} = \text{CH}_5^+$). Die Gesamtintensität übertrifft die erwartete Intensität von 1 Teilchen pro Langmuir. Ein kleineres Signal mit einer Intensität von 1/50 der protonierten Ionen ist bei den Massen M16 und M18 zu finden, was den Ionen CH_4^+ und H_2O^+ entspricht. Die Intensität dieser Massen steigt über dem Rand der (001)-Fläche an, während gleichzeitig die Intensität der Ionen CH_5^+ und H_3O^+ sich verringert bei Konstanz des Massenverhältnisses $\text{M17:M19} = 2:1$. Ober den (113)-und (001)-Flächen ist kein CO_2 zu finden.

Das Auftreten der Ionenspezies H_3O^+ ist durch zahlreiche Untersuchungen ^{1,76,98-101} bekannt. Es wird vermutet, daß dieses Ion durch die Reaktion



gebildet wird ⁹⁹, oder daß es durch eine feldinduzierte Protonen Transfer Reaktion erzeugt wird ¹⁰¹

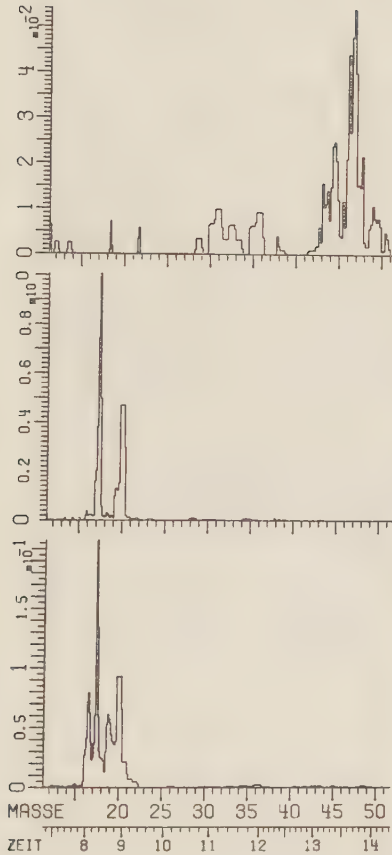


Es kann angenommen werden, daß das CH_5^+ Ion in der gleichen Weise gebildet wird. Möglich wäre auch eine Ionen Molekül Reaktion ¹⁰²



26 a

27 a



b

b

c

c

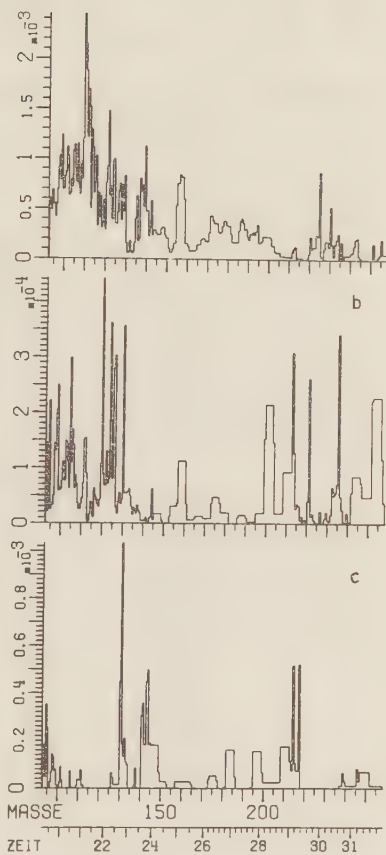


Abb. 26a-c, Abb. 27a-c: Ausschnitte aus einem Restgasspektrum Gesamtdruck $p = 2 \cdot 10^{-6}$ Torr. (a): an der (211)-Fläche mit $U_R = 5,1$ kV, $U_D = 13,1$ kV (b): an der (113)-Fläche mit $U_R = 5,1$ kV und $U_D = 15,1$ kV (c): an dem Rand der (001)-Fläche mit $U_R = 7,1$ kV, $U_D = 17,1$ kV. Die Pulslänge betrug 100 ns, die Reaktionszeit 1 ms. Intensitäten in Ionen/Langmuir.

Da aber die Masse M15 nicht gefunden wurde, ist anzunehmen, daß eine solche Reaktion weniger wahrscheinlich ist. Unterstützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß das CH_5^+ -Ion nur in Gegenwart von Wasser gebildet wird.

Eine genauere Untersuchung des Massenbereichs M100 bis 250 zeigt, daß hier eine ganze Reihe von Ionen gebildet werden. Die Massenverteilung scheint dabei eine Korrelation zur Oberfläche zu haben, Abb. 27 a-c zeigt den Massenbereich für die drei untersuchten Flächen. Diese Spektren sind Mittelwerte. Die Auflösung in diesem Massenbereich ist nicht mehr so gut, was mit an der großen Fensterbreite der TPC's bei der Aufnahme liegt (Übersichts-TPC). Die folgende Tabelle zeigt einige Komplexe mit deren Intensität, die einzelnen Massenpeaks zugeordnet werden können (unter Beachtung der verschlechterten Auflösung):

Formel	Intensität (10^{-4} Langmuir)		
	Fläche: 211	113	011
PtH_3O^+	2	2	-
PtCO^+	4	-	-
PtCOH_2^+	3	-	-
$\text{PtH}_2\text{OH}_3\text{O}^+$	2.5	1	-
PtO^+	-	2	-
$\text{PtH}_3\text{O}^{++}$	25	1.5	5
$\text{PtH}_2\text{OH}_3\text{O}^{++}$	12	2.5	-
$\text{Pt}(\text{CO})_2^{++}$	-	3.5	8
$\text{Pt}_2\text{CO}^{++}$	1.2	3.2	4
Pt_2^{+++}	10	1.2	-
$\text{Pt}_2\text{CH}_4^{+++}$	10	1.2	-
$\text{Pt}_2(\text{CO})_0^{+++}$	10	1.3	-
CH_4^+	-	200	800
CH_5^+	-	10000	2000
H_2O^+	80	200	600
H_3O^+	-	5000	900
CO_2^+	250	-	-
CO_2H_2^+	550	-	-

Auffallend ist hier, daß an der (211)-Fläche kein Wasser und kein Methan nachgewiesen werden konnten, daß aber deren Komplexe mit Platin (z.B. PtH_3O^+) eine merkliche Intensität haben. Ein ähnliches Verhalten zeigten die (113)- und die (001)-Fläche : hier dominiert ein $\text{Pt}(\text{CO})_2^{++}$ -Komplex, während ein CO- oder CO_2 -Teilchen selbst nicht als Ion auftritt. Daraus läßt sich der mutmaßliche Schluß ziehen, daß an der (211)-Fläche das Wasser und Methan fester gebunden sind als CO oder CO_2 und daß an der (113)-Fläche und der (001)-Fläche CO und CO_2 fester gebunden sind. Eine Korrelation aufgrund der Geometrie der Fläche ist aber nicht ersichtlich, zumal die (211)-Fläche aus sehr breiten Treppenstufen ($< 4 \text{ \AA}$) besteht und die (113)-Fläche die gleiche Struktur mit einer kleineren Treppenbreite aufweist, während die (001)-Fläche glatt ist ¹⁰³. Inwieweit lokale Veränderungen der Fläche durch Adsorption eine Rolle spielen, ist nicht bekannt. Es ist möglich, daß eine Art Rekonstruktion stattfindet. Einen Hinweis darauf gibt das FEM-Bild, das eine ungeordnete Struktur aufweist, ähnlich wie bei der n-Butan-Adsorption. Der Komplex $\text{Pt}_2\text{CO}^{++}$ könnte auf eine Bindung des CO-Moleküls an zwei Platinatomen hinweisen. Es ist aber auch möglich und wahrscheinlich, daß dieser Komplex durch Feldverdampfung erzeugt wurde.

V. Zusammenfassung

Es wurde ein Feldionenflugzeitspektrometer aufgebaut mit einem Einzelteilchennachweis von einem kleinen identifizierbaren Ausschnitt (wenige $\text{\AA}^2$) der Oberfläche. Dadurch wurde es möglich, eine sehr empfindliche Sonde für die Reaktionen an der Grenzfläche zu erhalten, die auf geringste lokale Veränderungen der Oberflächenstruktur anspricht. Durch Ersetzen des elektrischen Gleichspannungsfeldes für die Felddesorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche durch ein zeitlich variables Feld ("Feldimpulldesorption") wurde zudem eine Information über die Kinetik der Oberflächenreaktionen gewonnen, wie sie bisher bestenfalls von der "Flash-Desorptions-Technik" erreicht wurde. Die Reaktionen an der Grenzfläche können bis zu kurzen Zeiten wie 10^{-4} s massenspektrometrisch verfolgt werden. Das Massenspektrometer kann derzeit bis zu 8 Massen oder Massenbereiche aufgrund der linearen Geometrie des Spektrometers nachweisen und ist bei Bedarf weiter ausbaufähig. Die Oberfläche des Emitters (Spitze) kann auf einem Leuchtschirm, mit einem 1 mm breiten Loch im Zentrum, durch Aufnahme eines Feldelektronenbildes (FEM) identifiziert und charakterisiert werden. Die Spitze wird von einem Manipulator getragen und ist in der optischen Achse des Spektrometers um 180° schwenkbar sowie um 90° drehbar, so daß sich eine beliebige Emitteroberfläche auf das Leuchtschirmloch abbilden läßt. Für eine Spitze mit einem Radius von $1000 \text{ \AA}$ wird über das Leuchtschirmloch eine Fläche von $150 \text{ \AA}^2$ auf den Multiplier abgebildet.

Die Desorption der Ionen erfolgt durch einen negativen Hochspannungsimpuls auf einer Ziehelektrode. Damit ergeben sich kinetische Informationen der Reaktion an der Grenzfläche, und es kann der Einfluß des Feldes auf eine Reaktion untersucht werden. Der Hochspannungsimpuls ist variabel in der Amplitude (bis 17 kV) und der Breite (bis 1 ms) bei einer Anstiegszeit von minimal 5 ns/kV und erlaubt Wiederholfrequenzen bis zu 10 kHz. Die Massenauflösung des Spektrometers ist in

den unteren Massenbereichen gut (bei einer Ionenergie von 4,7 kV), wird dagegen bei höheren Massen sehr schnell schlechter, was teilweise an einem Zeitfokussierungseffekt liegt. Problematisch bleibt weiterhin die Analyse der Ionen, die auf der Anstiegsflanke des Desorptionsimpulses gebildet werden (Energieverlust im Feld).

Es wurde die Adsorption von n-Butan bei verschiedenen Temperaturen und Emittlern - Wolfram und Platin - flächenspezifisch untersucht. Ebenfalls wurde die Adsorption an einem Platin-Kohlenstoffwhisker untersucht. Die Chemisorption des n-Butans weist in diesen Fällen ein unterschiedliches Verhalten auf. Reaktionskinetische Untersuchungen zeigen, daß nur bei der Adsorption von n-Butan bei 80°K am Rand der (011)-Fläche von Wolfram und bei 150° K bei Platin, sowie bei der Adsorption Platin-Kohlenwasserstoff-Whisker, die theoretische Intensität von einem Teilchen pro Langmuir erreicht wird. Die Intensität ist hier im Bereich von 0,1 ms bis 1 ms als konstant anzusehen. Im Fall des n-Butans am Wolfram ergibt sich nach 1 ms ein Anstieg der Intensität, der auf eine Diffusion hinweist. Bei der Adsorption von n-Butan an Platin erfolgt der Intensitätsabfall weit vor dem theoretisch erwarteten Wert.

Eine ähnliche Situation ergibt sich für die Adsorption bei 300° K. Ein konstanter Bereich tritt hier nicht auf, und die Ionenintensität ist um den Faktor 100 kleiner als zu erwarten ist. Die Variation der Pulsbreite zeigt, daß die Ionen über den gesamten Impulsbreiten erzeugt werden. Das gilt für alle untersuchten Flächen: (001), (111) und (211). Es wurde festgestellt, daß die Aufenthaltsdauer einer Molekel auf der Oberfläche nur ca. 100 ns beträgt. Diese Zeit ist für den Pt-C-Whisker noch kleiner (10 ns). Das gleiche gilt für die Massen M29 und M58 bei Platin (Rand (001)) und der Temperatur von 150° K.

Dieser extrem kleine Haftkoeffizient von $< 10^{-2}$ (an einer reinen Metalloberfläche ist er nach McCarrol ⁶⁰ eins) wird zum Teil auf eine Karbonisierung der Oberfläche zurückgeführt. Dies zeigt sich bereits an den FEM-Aufnahmen der Oberfläche nach der Feldimpulsdesorption, die eine stark veränderte Emission (ungeordnete Struktur) aufweisen, woraus auf eine stark veränderte Oberflächenstruktur geschlossen wird.

Unterstützt wird diese Annahme durch massenspektrometrische Analyse, die eine Dehydrierung der n-Butanmolekel bis zu M53 anzeigt. Untersucht wurden die (011)- und die (211)-Flächen von Wolfram und die (001)-, (211)- und (111)-Flächen von Platin. Die Dehydrierungsprodukte können teilweise durch eine Hydridabspaltung (Masse 56 und 57) erklärt werden. Für diese beiden Massen und auch für das protonierte n-Butan M59 zeigen sich stets gleichartig Zeitabhängigkeiten von der Reaktionszeit: Im Fall des n-Butans am Rand von (001) eine Konstanz zwischen 0,1 ms und 1 ms und an der (211)-Fläche eine umgekehrte Proportionalität zu T_R , sowie eine $1/T_R^{1/2}$ Abhängigkeit im Fall des Pt-C-Whiskers.

Die anderen Dehydrierungsprodukte zeigen stets einen nicht linearen Verlauf über T_R . Die Masse M53 scheint ein "Ziel"-Produkt der Dehydrierung zu sein.

Neben der Dehydrierung konnte eine C-C-Bindungsspaltung nachgewiesen werden. Dieser Prozess konkurriert mit der Dehydrierung, wie durch Untersuchungen der Abhängigkeit der Ionenintensitäten von dem Reaktionsfeld gezeigt wurde. Diese Untersuchungen zeigen gleichzeitig, daß die Reaktionen teilweise feldinduziert sind. Die C-C-Bindungsspaltung ist am ausgeprägtesten bei der n-Butan Adsorption am Platin bei 150° K. Es treten hier ganze Massengruppen um C_1 , C_2 und C_3 auf. Die Intensitätsverteilung (alle Massengruppen haben vergleichbare Intensitäten) läßt den Schluß zu, daß die Fragmente nicht durch Zerfall des Muttermoleküls im hohen

Feld erzeugt wurde. Die gleichen Aussagen gelten auch für die anderen untersuchten Fälle. Insbesondere zeigt hier das häufigste Fragment M29 anderes T_R -Verhalten als das Muttermolekölion M58 (außer im Fall des n-Butans am Platin bei 150°K).

Neben der Dehydrierung konnte in einigen Fällen eine Polymerisation beobachtet werden. So im Fall der n-Butan-Adsorption am Wolfram bei 80° K. Hier ist Masse M72 (Addition von CH_2) eines der am häufigsten auftretenden Signale. Die Untersuchung der T_R -Abhängigkeit zeigt, daß zur Bildung von M72 eine Zeit von einigen Millisekunden notwendig ist. Die Polymerisation konnte auch am Rand der (001)-Fläche von Platin nachgewiesen werden.

Es wird festgestellt, daß die erste Monoschicht sehr fest gebunden ist. Die Bindungsstärke ist von der gleichen Größe wie die Metall-Metall-Bindung. Es konnten Oberflächenverbindungen nachgewiesen werden der Art: PtC_xH_y mit $x = 1$ bis 4 und $y = 1$ bis 8. Der Ladungszustand dieses Komplexes ist flächenabhängig: er ist an der (001)-Fläche einfach geladen, am Rand der (001)-Fläche dagegen zweifach geladen.

Die Dehydrierung des n-Butans läßt sich verhindern durch eine Mischadsorption von n-Butan und Wasserstoff mit Wasserstoff im Überschuß. Aber auch hier findet eine Formierung der Oberfläche statt, die sich in einem Hystereseverhalten mit dem Desorptionsfeld äußert. Auch hier können Oberflächenkluster nachgewiesen werden, mit unterschiedlichem Ladungszustand (Seite 70), und es wird angenommen, daß eine Zweipunktadsorption vorliegt.

Die Adsorptionsschicht wird durch den Desorptionsimpuls verändert. Dies zeigen die feldinduzierten Messungen, aber auch das FEM Bild. Eine Ursache dürfte die ständige Um-

orientierung der Dipole auf der Oberfläche sein. Einen Einfluß dürften auch Feldfragmente haben, die (ungeladen) wieder zur Oberfläche gelangen können.

Neben der n-Butan-Adsorption wurde die Hydrierung des Äthylens untersucht. Es konnte erstmals ein halbhydrierter Zwischenzustand massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Äthylen wird in zwei Schritten hydriert, wobei der erste in Zeiten $< 0,1$ ms erfolgt. Die Hydrierung ist nach 1 ms abgeschlossen.

Eine Mischgasadsorption (Restgas) von H_2 , CH_4 , CO und Wasser zeigt eine große Flächenspezifität. An der (211)-Fläche wird nur CO_2 gebildet, aber kein Methan oder Wasser. Dagegen wird an der (113)-Fläche nur protonisiertes Methan und protonisiertes Wasser gebildet, aber kein CO_2 . Am Rand der (001)-Fläche werden sowohl Methan in der Form M16 und M17 (protonisiert) als auch Wasser in der Form M18 und M19 (protonisiert) gebildet. Es können außerdem unterschiedliche Oberflächenprodukte nachgewiesen werden, wobei anscheinend die fehlenden Massensignale gerade besondere Intensitäten in den Klustern mit Platin aufweisen.

VI. Literaturangaben

1. M.G. Inghram, R.Z. Gomer, Z. Naturf. 10a (1955) 863
2. J. Block, Advances in Mass Spectrometry, Vol 4 (1968) 791
3. H.D. Beckey "Field Ionization Mass Spectrometry"
Pergamon Press, Berlin 1971
4. J.R. Oppenheimer, Phys. Rev. 31 (1928) 66
5. C. Lanczos, Z. Phys. 62 (1930) 68; 65 (1930) 518
6. E.W. Müller, Advances in Electron-Physics 13 (1960) 83
7. E.W. Müller, Ergebn. Exakt. Naturw. 27 (1953) 290
8. E.W. Müller, J. Appl. Phys. 32 (1961) 2425
9. E.W. Müller, K. Bahadur, Phys. Rev. 102 (1956) 624
10. E.W. Müller, Phys. Rev. 102 (1956) 618
11. C.B. Duke, M.E. Alferieff, General Phys. Lab.Report 66-C-325
12. E.W. Müller, T.T. Tsong "Field Ion Microscopy", N.Y.
Elsevier 1969
13. J. Block, Z. Naturf. 22a (1967) 711
14. J. Block, Z. Phys. Chem. N.F. 39 (1963) 12
15. F.W. Röllgen, H.D. Beckey 15th Feldionensymposium, Bonn
16. F.W. Röllgen, Dissertation, Bonn 1970
17. H.D. Beckey, Z. Instr. Kunde 68 (1960) 303; 71 (1963) 51
18. E.W. Müller, J. A. Panitz, S.B. McLane, Rev. Sci. Instr. 39
(1968) 83
19. E.W. Müller, Naturw. 57 (1970) 222
20. E.W. Müller, S.V. Krishnaswang, S.B. McLane Surf. Sci. 23
(1970) 112
21. S.S. Brenner, J.T. McKinney, Appl. Phys. Let. 13 (1968) 29
22. H.D. Beckey, Z. Analyt. Chem. 170 (1959) 359
23. H.D. Beckey, Z. Naturf. 17a (1962) 1103

24. S. Hellwig, J. Block, Surf. Sci. 29 (1972) 523
25. J.R. Anderson, B.G. Baker, Proc. Roy. Soc. (London) A271 (1963) 402
26. J.R. Anderson, R.J. MacDonald, J. Cat. 19 (1970) 227
27. J.R. Anderson, N.R. Avery, J. Cat. 5 (1966) 446
28. H. Matsumoto, Y. Saito, Y. Yoneda, J. Cat. 22 (1971) 132
29. J. Happel, M.A. Hnatow, R. Mezaki, Adv. Chem. S. 97 (1970) 92
30. J. Happel, R.S. Atkins, I.E.C. Fundamentals 9 (1970) 11
31. J.R. Anderson, C. Kemball, Proc. Roy. Soc. (London) 223 (1953) 361
32. V. Ponec, W.M.H. Sachtler, J. Cat. 24 (1972) 250
33. E.K. Rideal, J. Chem. Soc. 121 (1922) 309
34. A. Farkas, L. Farkas, E.K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London) A171 (1939) 55
35. O. Beeck, Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 61
36. O. Beeck, Diskussion Faraday Soc. 8 (1956) 118, 126, 193
37. G.I. Jenkins, E.K. Rideal, J. Chem. Soc. (1955) 2490
38. K.F. Bonhoeffer, A. Farkas, Z. Phys. Chem. 12 (1931) 231
39. E.K. Rideal, Proc. Cambr. Phil. Soc. 35 (1939) 130
40. D.D. Eley, Proc. Roy. Soc. (London) A178 (1941) 452
41. D.D. Eley, E.K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London) A178 (1941) 429
42. K.J. Laidler, R.E. Townshend, Trans. Faraday. Soc. 57 (1961) 1590
43. R.Z. Gomer, "Field Emission and Field Ionization"
Haward University Press, Cambridge, Massachusetts (1961)
44. R.Z. Gomer, L. Swanson, J. Chem. Phys. 38 (1963) 1613
45. D.G. Brandon, Brit. J. Appl. Phys. 14 (1963) 474

46. D.G. Brandon, Surf. Sci. 3 (1965) 1
47. M.E. Alferieff, C.B. Duke, J. Chem. Phys. 46 (1967) 938
48. R.Z. Gomer, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1869
49. E.W. Müller, S.V. Krishnaswamy, Surf. Sci. 36 (1973) 29
50. D.S. Boudreaux, P.H. Cutler, Surf. Sci. 5 (1966) 230
51. E.W. Müller, Ber. Bunsengesellschaft 75 (1971) 979
52. R.Z. Gomer, J. Chem. Phys. 31 (1959) 341
53. A.A. Holscher, Doktorarbeit, Universität von Laiden, Niederlande (1967)
54. R.E. Furguson, R.E. McCulloh, H.M. Rosenstock, J. Chem. Phys. 42 (1961) 100
55. G.W. Goodrich, W.C. Wiley, Sci. Instr. 32 (1961) 846
56. M. Drechsler, E. Henkel, Z. angew. Phys. 6 (1954) 341
57. R. Vanselow, Phys. stat. Sol. 4 (1964) 697
58. M. Pichaud, A. Müller, M. Drechsler, Surf. Sci. 26 (1971) 14
59. W. Schmidt, Dissertation FU Berlin (1962)
60. McCarrol, G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 38 (1963) 523
61. G. Ehrlich, Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 349
62. J.A. Becker, Sol. State Phys. 7 (1958) 379
63. T.W. Hickmott, G. Ehrlich, J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 47
64. S. Hellwig, Dissertation TU Berlin (1971)
65. T.S. Tsong, Surf. Sci. 10 (1968) 102
66. F.W. Röllgen, H.D. Beckey, Surf. Sci. 23 (1970) 69
67. F.W. Röllgen, H.D. Beckey, Surf. Sci. 26 (1971) 100
68. F.W. Röllgen, H.D. Beckey, Z. Phys. Chem. N.F. 82 (1972) 161
69. H.D. Beckey, Z. Naturf. A. 19 (1964) 71
70. J.C. Lorquet, Mol. Phys. 9 (1965) 29

71. J.C. Lorquet, Mol. Phys. 9 (1965) 101
72. R.S. Hansen, J.R. Arthur, V.J. Mimeault, R.R. Rye
J. Phys. Chem. 70 (1966) 2787
73. R.R. Rye, R.S. Hansen, J. Chem. Phys. 50 (1969) 3585
74. R.R. Rye, R.S. Hansen, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1667
75. H.D. Beckey, Meßtechnik 3 (1968) 50
76. H.D. Beckey, Z. Naturf. 14a (1959) 712
77. H.D. Beckey, P. Schulze, Z. Naturf. 21a (1966) 214
78. G.H. Twigg, Disc. Faraday Soc. 8 (1955) 152
79. R.P. Eischens, W.A. Pliskin, M.J.D. Low, J. Cat. 1 (1962) 180
80. R.P. Eischens, W.A. Pliskin, Adv. Cat. 10 (1958) 1
81. M. Vesely, G. Ehrlich, Surf. Sci. 34 (1973) 547
82. H.D. Beckey, F.W. Röllgen, Z. Instr. 74 (1966) 47
83. J.A. Panitz, E.W. Müller, S.B. McLane, Rev. Sci. Instr.
40 (1969) 1321
84. N.C. Gardener, R.S. Hansen, H. Phys. Chem. 74 (1970) 3298
85. S.J. Thompson, J.L. Wishlode, Trans. Faraday Soc.
58 (1962) 1170
86. A.T. Gwathmey, R.E. Cunningham, Adv. Cat. 1 (1958) 59
87. D.L. Smith, R.P. Merrill, J. Chem. Phys. 52 (1970) 5861
88. J.M. Rootsart, L.L. van Reijen, W.M.H. Sachtler
J. Cat. 1 (1962) 416
89. A.E. Bell, L.W. Swanson, D. Redd, Surf. Sci. 17 (1969) 418
90. W.L. Winterbottom, Surf. Sci. 37 (1973) 195
91. W.L. Winterbottom, Surf. Sci. 37 (1973) 205
92. M.L. Hair, "Infrared Spektroskopie in Surface Science"
(1967) Marcel Dekker inc. New York
93. A.E. Morgan, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 12 (1968) 405
94. H.P. Bonzel, R. Ku, Literaturangabe bei 90

95. R. Lewis, R. Gomer, Surf. Sci. 17 (1969) 333
96. R. Lewis, R. Gomer, Surf. Sci. 12 (1968) 157
97. R. Vanselow, W.A. Schmidt, Z. Naturf. 22a (1967) 717
98. H.D. Beckey, Z. Naturf. 15a(1960) 822
99. W.A. Schmidt, Z. Naturf. 19a (1964) 318
100. A.R. Anway, J. Chem. Phys. 50 (1969) 2012
101. F.W. Röllgen, H.D. Beckey, Surf. Sci. 27 (1972) 321
102. S. Wexler, J. Am. Chem. Soc. 85 (1962) 3425
103. J.F. Nicholas, "an Atlas of Models of Crystal Surfaces"
Gordon and Breach, N.Y. 1965
104. M.S.B.Munson, J.L.Franklin, F.H.Field, J.Chem.Phys.
68 (1964) 3098
105. M.S.Munson, J. Phys. Chem. 71 (1967) 3966
106. M.S.Munson, J. am. Chem. Soc. 89 (1967) 1772
107. W.H. Weinberg, R.P. Merill, Surf. Sci. 33 (1972) 493
108. A.J. Jason, Phys. Rev. 156 (1967) 266
109. A.J. Jason, R.P. Burns, M.C. Inghram, J. Chem. Phys. 43
(1965) 3762
110. A.P. Komar, V.P. Savchenko, Fiz. tverd. Tela 4 (1962) 1346
111. R. Vanselow, W.A. Schmidt, Z. Naturf. 21a (1966) 1690
112. B. Lang, R.W. Joyer, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 30 (1972) 454
113. G.A. Somorjai, Surf. Sci. 34 (1973) 156
114. E.W. Plummer, T. M. Rhodin, J. Chem. Phys. 49 (1968) 3479
115. W.J.M. Rootsart, L.L.v. Reijen, W.A.M. Sachtler, J. Cat. 1
(1962) 416
116. J.T. Yates, T.E. Maday, Surf. Sci. 28 (1971) 437

Diese Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Block danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und für seine ständige Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. K.P. Lindenberger danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für wertvolle Hinweise und Diskussion möchte ich allen Kollegen danken, insbesondere seien hier genannt die Herren G. Abend, W.A. Schmidt, O. Frank und W. Feige. Mein Dank gilt auch Frau Arndt, die es übernommen hat, viele der Zeichnungen anzufertigen, und Fräulein Werner für das Schreiben der Arbeit. Meinen Dank möchte ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Senator für Wirtschaft. (ERP-Sondervermögen) für die Bereitstellung von Sachmitteln aussprechen.

Lebenslauf

20.1.1944 geboren in Niederschöna, Kr. Freiberg in Sachsen
als Sohn des technischen Angestellten Hermann
Thimm und seiner Ehefrau Frieda Thimm

1949 Zuzug nach Berlin

1951-1956 Besuch der Grundschule in Berlin

1956-1963 Besuch des mathematisch naturwissenschaftlichen
Zweiges des Lessing Gymnasium in Berlin. Im
Feb. 1963 Ablegung der Reifeprüfung

ss 1963 Aufnahme des Studiums der Physik an der Freien
Universität von Berlin (FUB)

Juli 1966 Ablegung der Vordiplomprüfung an der FUB

Sept 1966 Heirat mit Maria Thimm, geb. Paschou

Mai 1969 Diplom Hauptprüfung an der FUB

Juni 1969 Beginn der Anfertigung der vorliegenden Disser-
tation am Fritz-Haber-Institut der Max Planck
Gesellschaft in Berlin-Dahlem

Okt 1971 Geburt unseres Sohnes Axel

Sept 1973 Einreichung der Dissertation

Meine akademischen Lehrer waren u.a.:

Block, Dinghas, Honerjäger, Grothemeyer
Jahr, Lindenberger, Lassen, Manecke, Päsler
Penzlin, Ruska, Theis

